

デンプンの水分保持能力を考慮した麺類茹で調理における水分移動解析

著者	矢部 晋太郎
学位授与機関	東京海洋大学
学位授与年度	2011
URL	http://id.nii.ac.jp/1342/00000915/

修士論文

デンプンの水分保持能力を考慮した
麺類茹で調理における水分移動解析

平成 23 年度
(2012 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
食機能保全科学専攻

矢部晋太郎

目次

第1章 序論.....	4
1.1. 研究の背景	4
1.2. 茹で調理過程におけるデンプンの変化	4
1.2.1. デンプンの構造.....	4
1.2.2. デンプンの構造変化(糊化と分散).....	7
1.3. デンプン食品内での水分移動に関する研究	7
1.4. <i>RGB</i> 表色系と <i>L*a*b*</i> 表色系.....	10
1.5. 本論文の構成	13
1.6. 記号説明	14
1.7. 本章引用文献	15
第2章 茹で調理時における麺内部の水分分布の変化	17
2.1. はじめに	17
2.2. MRI 測定原理.....	17
2.3. 実験.....	19
2.3.1. 試料調整及び調理方法.....	19
2.3.2. 2次元 ^1H NMR 画像の測定及び横緩和時間 T_2 の算出	20
2.3.3. T_2 から水分分布への変換	21
2.4. 結果及び考察	22
2.4.1. 標準糊化試料における T_2 分布と校正曲線	22
2.4.2. 茹で調理試料の水分分布	23
2.5. 結論.....	30
2.6. 記号説明	30
2.7. 本章引用文献	30
第3章 茹で調理過程における麺内部のデンプンの状態	32
3.1. はじめに	32
3.2. デンプンの糊化の検出	32

3.3.	ヨウ素デンプン反応	34
3.4.	実験方法	35
3.4.1.	試料調整	35
3.4.2.	切片の作製	36
3.4.3.	染色	36
3.4.4.	観察	36
3.4.5.	DSC 測定及び含水率測定	36
3.5.	結果及び考察	37
3.5.1.	茹で調理試料(クロスニコル)	37
3.5.2.	茹で調理実験(ヨウ素染色)	41
3.5.3.	均一系試料	50
3.6.	結論	55
3.7.	記号説明	56
3.8.	本章引用文献	56
第4章	スパゲティ内のデンプンの水分保持能力と水分移動	57
4.1.	はじめに	57
4.2.	実験方法	57
4.2.1.	試料調整	57
4.2.2.	DSC 測定及び含水率測定	57
4.2.3.	顕微鏡観察	57
4.3.	結果及び考察	57
4.3.1.	吸水処理温度に応じた上限含水率	58
4.3.2.	糊化度と上限含水率との関係	59
4.3.3.	デンプンの水分保持能力と水分移動	64
4.4.	結論	68
4.5.	記号説明	68
4.6.	本章引用文献	68
第5章	茹で調理過程における麺の膨潤と溶出	69

5.1.	はじめに	69
5.2.	実験方法	69
5.2.1.	膨潤率の測定	69
5.2.2.	溶出率の測定	69
5.3.	結果及び考察	70
5.3.1.	膨潤率	70
5.3.2.	溶出	71
5.4.	結論	73
5.5.	記号説明	73
5.6.	本章引用文献	73
第 6 章	麺類茹で調理過程における水分移動解析	74
6.1.	はじめに	74
6.2.	熱及び水分移動解析	74
6.3.	デンプンの状態と上限含水率	78
6.4.	膨潤の解析	80
6.5.	解析条件	82
6.6.	結果	83
6.7.	麺内部における水分，温度，糊化度及び分散度分布の可視化	90
6.8.	結論	95
6.9.	記号説明	95
6.10.	本章引用文献	96
第 7 章	総括	97
追補	有限要素法	99

第1章 序論

1.1. 研究の背景

デンプン食品を調理する際、水を加えて加熱するという操作を必ず行う。この操作を行う最大の目的は生デンプンを消化しやすい形に変えることである。ヒトはエネルギー源としてデンプンを多量に摂取しているが、生デンプンを消化することはできない。そのため、デンプンを糊化させることで消化しやすい形に変えている。コメ、ムギやトウモロコシといった穀類、バレイショやキャッサバなどのイモ類等、デンプンを主成分とする食材は多数あるが、いずれの食材も水とともに加熱し、デンプンを糊化させてから摂取している。麺における茹でや米における炊飯がこの操作にあたる。

また、近年ではこの消化しやすい形に変える目的以外に、調理を行うことでデンプン食品をおいしくするという付加価値が求められている。デンプン食品のおいしさは食感(テクスチャー)に大きく依存しており、食品内部のデンプンの状態や水分分布がデンプン食品のテクスチャーを決定づけている。そのため、調理過程におけるデンプン食品内部でのデンプンの変化や水分移動などの現象を理論的に把握することは、デンプン食品の品質向上や新調理法の開発において大変意義深いことである。

本研究では、デンプン食品の中でも世界各国で食されている麺類に着目し、麺の茹で調理過程に生じる現象についての予測計算を行う。麺類の茹で調理過程では麺の表面から内部に向かって熱移動と水分移動が起こり、それに伴って麺内部のデンプンの構造が変化(糊化、高分子の分散)する。構造変化したデンプンは吸水特性が異なるため、麺内部の水分移動に影響を与えることで、特異的な水分移動が生じることが知られている。この機構を理解し、これらを制御することができれば、麺の生煮えや茹で過ぎを防ぐことができ、スパゲティにおけるアルデンテの状態などを科学的に作ることが可能となるのではないかと考えている。

研究内容として、断面が丸く、軸対称性があるスパゲティを用いて、麺類の茹で調理過程における水分移動、デンプンの構造変化の進行などを実験的に調べることである。さらに、これを基に茹で調理過程に生じる各現象を考慮した水分移動の理論的検討、及び茹で調理過程での水分移動解析を行っていく。

1.2. 茹で調理過程におけるデンプンの変化

1.2.1. デンプンの構造

デンプンは植物の種子、根、茎や球根などに含まれる貯蔵物質で、植物体内では小さな粒状

のデンプン顆粒として存在し、緑色植物の光合成によって生産される炭水化物である¹⁾。

デンプンはアミロース(amylose, Fig. 1-1)及びアミロペクチン(amylopectin, Fig. 1-2)と呼ばれる2つの高分子によって構成される²⁾。アミロースはD-グルコース(Fig. 1-3)が $\alpha(1\rightarrow4)$ 結合(Fig. 1-4)によって直鎖状に重合した高分子であり、グルコース6残基ごとに1回転する、らせん構造を成している(Fig. 1-5)。一方、アミロペクチンはD-グルコース分子が $\alpha(1\rightarrow6)$ 結合(Fig. 1-6)し、20-25残基に1個の割合で $\alpha(1\rightarrow6)$ 結合する、グルコース連鎖が枝分かれした構造である¹⁾²⁾。

このように、アミロースとアミロペクチンはデンプン顆粒内において、高次構造を形成し、アミロースは非晶領域(アモルファス領域)をつくり、アミロペクチンは結晶構造をつくる²⁾。そのため、偏光下で観察すると、特徴ある偏光十字(maltose cross)が見られ、デンプン粒子が複屈折性を有していることが確認できる³⁾。

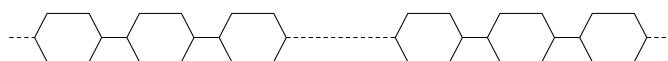


Fig. 1-1 Amylose.

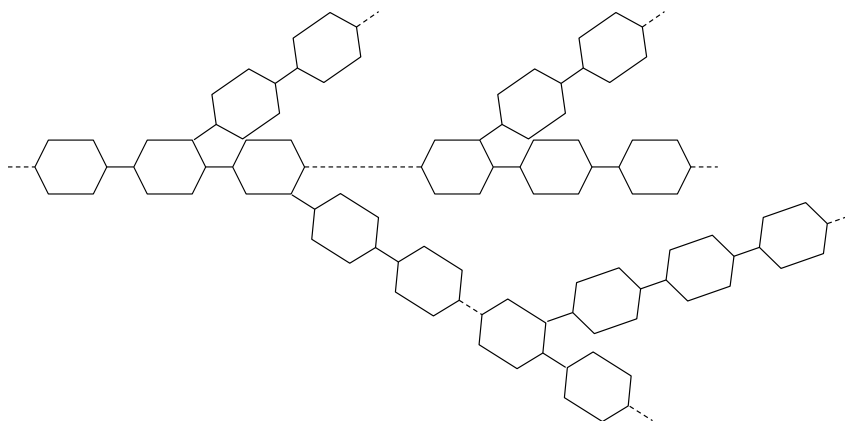


Fig. 1-2 Amylopectin.

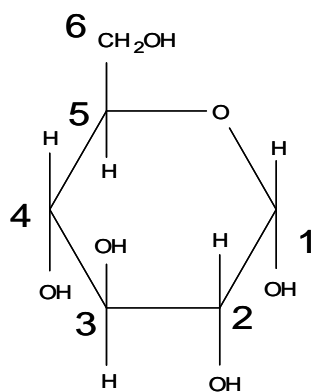


Fig. 1-3 D-glucose.

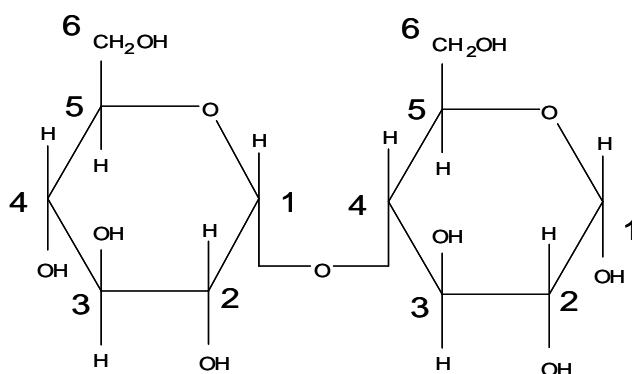


Fig. 1-4 $\alpha(1 \rightarrow 4)$ bound.

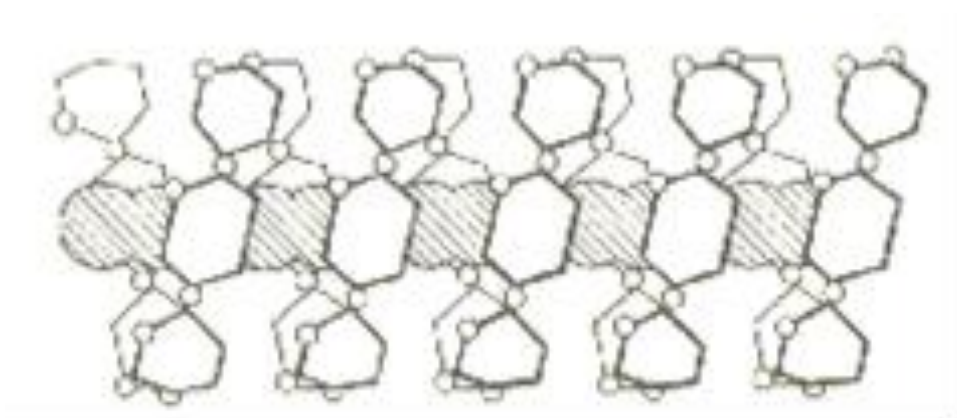


Fig. 1-5 A Schematic image of the spiral structure of amylose.

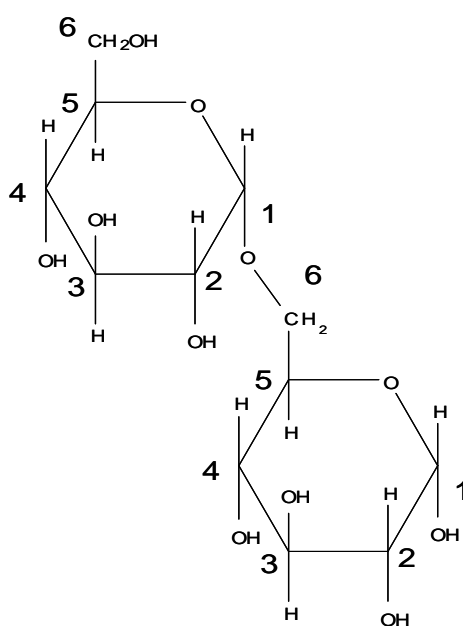


Fig. 1-6 $\alpha(1 \rightarrow 6)$ bound.

1.2.2. デンプンの構造変化(糊化と分散)

デンプン顆粒を水とともに加熱すると、デンプン顆粒内部の規則正しい構造は不規則な構造へと相変化する(order→disorder phase transition)³⁾。この相変化がデンプンの糊化(gelatinization)と定義されており、糊化したデンプンは複屈折性が消失し、多量の水を保持するという特徴を持つ²⁾。また、デンプン顆粒が水中に分散しているような状態では、膨潤したデンプン顆粒から高次構造を崩したアミロース/アミロペクチンが流出する。この後、デンプン顆粒は崩壊し、分散する過程を経る³⁾。

この一連のデンプン顆粒の変化を模式化したものが Fig. 1-7 である。Fig. 1-7 (a)は、デンプン顆粒が水に分散している様子を表している。この状態で加熱すると、デンプン顆粒が膨潤し、デンプン顆粒内から低分子量のアミロースが流出し始める(Fig. 1-7 (b))。そのため、デンプン顆粒内はアミロペクチンの割合が多くなる。デンプン顆粒が最大に膨潤した後、デンプン顆粒が崩壊することでアミロースはデンプン顆粒外へと分散し、連続相を形成する(Fig. 1-7 (c))³⁾。

麺類を茹でる系は、麺の内部は水が不足しているため、分散まで一連の反応が進行しないと考えられるが、麺の表層部は水が十分に存在しており、アミロースがデンプン顆粒外へと溶出し、分散するものと考えられる。

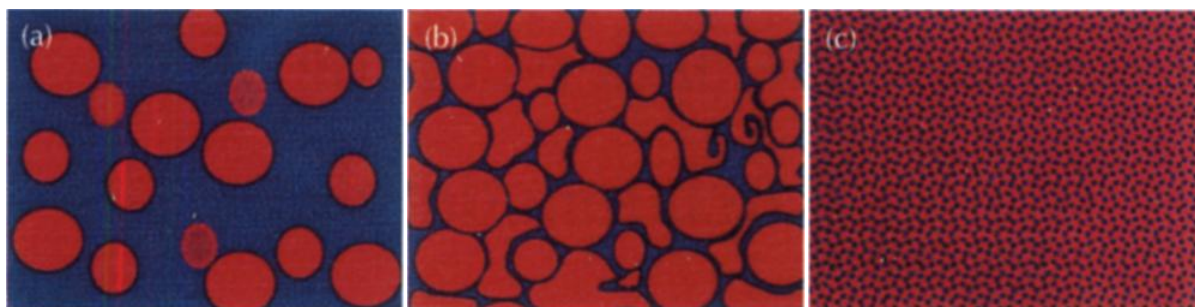


Fig. 1-7 Schematic presentation of structural states of processed starch. (a) and (b), Red particles represent swollen granules that are enriched in amylopectin; amylose is represented in blue. (c), A macromolecular dispersion of amylopectin and amylose.²⁾

1.3. デンプン食品内での水分移動に関する研究

食品内の水の情報を得る手段として広く用いられてきたのは重量法であった。この方法は大きな食品においては有効な手段であったが、麺などの小さな食品では含水率分布が得られないため、評価に適さない方法であった。従って、食品のマクロな含水率変化を観察することは可能であったが、ミクロな水分分布を得ることは不可能であり、食品内の水分の情報を食感やおいしさにフィードバックすることが困難であった。

核磁気共鳴(Nuclear magnetic resonance: NMR)装置の発達により、核磁気共鳴画像法(MRI 法)

の精度が向上し、食品内の水分分布の情報を簡便に得られるようになった⁴⁾⁵⁾。MRI は特別な前処理を必要とせず、非破壊的に対象物内の水分分布や水分子の運動性を測定するのに優れた方法である。そのため、食品内の水分移動に関する研究が急速に進歩した。

デンプン食品においても、水分移動に関する様々な研究がされており、茹で調理において、デンプン食品の水と接した側から含水率が高くなり、内部に向かって急激に落ち込む水分分布となることが知られている⁴⁾⁸⁾。また、茹で以外での、表面からの水の供給が無いような系でのデンプン食品内の水分移動は Fick の拡散法則に基づく単純な物質移動ではなく、デンプンの構造が影響する、特異的な挙動が示すことがわかっている⁹⁾。さらに、デンプンの水分保持能力によって、含水率勾配に逆らう水分移動が生じることも報告されている(Fig. 1-8)¹⁰⁾。

こうした水分移動の観察に伴い、特異的な水分移動を示すデンプン食品でも適用可能な水分移動方程式がいくつか提唱されている。McCarthy ら¹¹⁾は調理後のラザニアパスタの水分移動を Fick の拡散方程式によって記述しているが、内部のデンプンの状態が大きく異なるとされる茹で時間の短いラザニアでは水分移動の挙動が一致せず、単純な Fick の拡散方程式ではデンプン食品内の水分移動を記述できないことがわかった。従って、単純な Fick の拡散方程式ではなく、デンプンの状態を考慮した水分移動方程式が提唱され始めた。Fukuoka ら⁸⁾は水の移動は場所ごとの水分要求量の勾配によって生じるとする、Water Demand Model((1-1)式)を提唱した。

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial (WD)}{\partial x} \right\} \quad (1-1)$$

ここで、このモデルで用いられる水分要求量とは、デンプンが最大に保持することのできる水の量(天井含水率)と実際の含水率との差であるが、Water Demand は平衡時に一定値にならないため条件に適わない、つまり、欠陥を持つ可能性が高い⁹⁾。そこで、渡辺ら⁹⁾は相対含水率モデル((1-2)式)を提唱した。

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ DW + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{W}{W^+} \right) \right\} \quad (1-2)$$

このモデルは、同じデンプンの状態を一つの層として捉え、各層の基準含水率と実際の含水率との比の勾配を駆動力とする移動方程式である。基準含水率がデンプンの状態によって異なるため、デンプンの状態を考慮した移動方程式となっている。

しかし、上記の移動方程式は表面からの水の供給の無い条件での移動方程式であり、茹で調理に適用できるかは未知である。麺類の茹で調理に関する水分移動方程式は Cafieri ら¹²⁾によって提案されている((1-3)式)。この方程式は Fick の拡散方程式において移動速度を決定する拡散

係数に、水分濃度依存性を持たせることによって、デンプンの状態の変化による水分移動速度の違いを考慮している。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \quad (1-3)$$

実測した水分分布との比較を行っていないため、この方程式で水分移動を記述できるかはわからないが、Yahata ら¹⁰⁾の報告によるデンプンの特性を考慮するためには、水分濃度勾配を駆動力とする移動方程式では十分に適用できるとは考えられない。

上記によるこれまでの報告から、デンプン食品内での水分移動はデンプンの構造に依存しており、単純な Fick の法則では適用できず、水分移動を記述するにはデンプンの状態を考慮する必要があることがわかっている。また、上記に記述した既往の研究には、調理時に生じる膨潤(試料の形状変化)に関する記述が行われておらず、調理において十分な解析ができていたとは言い切れない。

本研究では、上記の既往の研究を参考に、デンプンの構造変化及びデンプンの吸水特性を考慮した水分移動方程式の提案を行う。また、実際に麺内部の水分移動の解析を行い、実際の水分分布との比較を行うことで、デンプン食品の調理解析において、有効な予測手法になりえるかの否かの検証を行う。

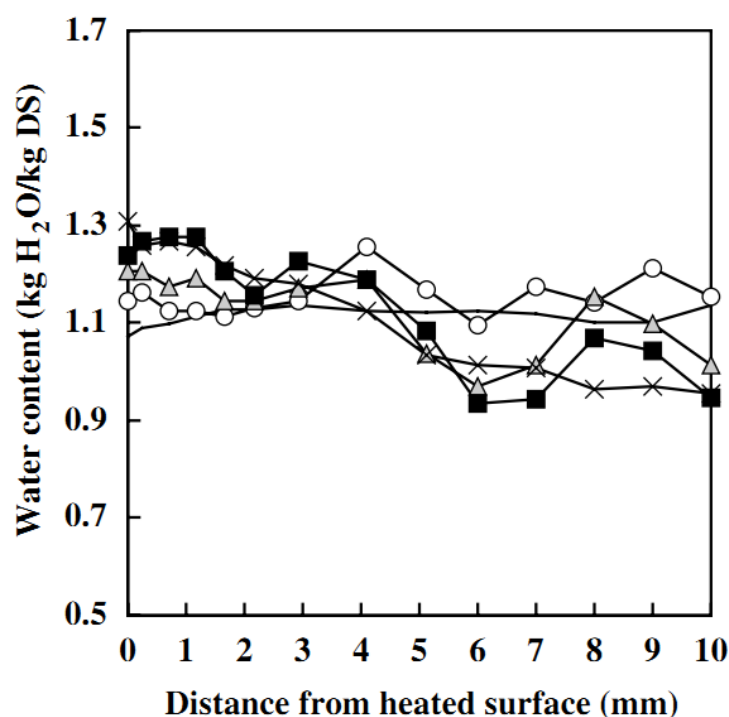


Fig. 1-8 Moisture profile across the wheat dough slab. Without key: before, (○) just after, (▲) 1 day after, (■) 2 days after, (×) 3 days after¹⁰⁾.

1.4. RGB表色系とL*a*b*表色系

本研究では、顕微鏡で撮影した画像を用いて、デンプンの状態の比較を行う。その際、より明確な比較を行うため、CIE表色系による色の要素を取り出し、数値化して比較を行う。以下に、本研究で用いるRGB表色系とL*a*b*表色系についての説明を記載する。

古くから、色はヒトの視覚によって決定されてきた。しかし、ヒトの目による色の決定は主観的であり、見る人によって色の違いが大きい。そこで、より客観的な色の評価を行うための、基準となる色の評価法が作られた¹³⁾。その基準となるのが、1931年に国際照明委員会 (Commission internationale de l'éclairage, CIE)によって確立された色を数値で表すシステムである。これは二色以上の光を使って、別の色Cを作り出す、加法混色により確立された¹⁴⁾¹⁵⁾。また、互いに独立な色を選定し、それらを適当な割合で加法混色することで、あらゆる色を作り出すことができる。このときの三色を原刺激と呼び、可視スペクトルの両端に近い単色光 700.0 nm(赤)と 435.8 nm(青)及びそのほぼ中央にあたる 546.1 nm(緑)を原刺激として、色を表したのがRGB表色系である¹⁶⁾。この原刺激の決定は、Wright¹⁷⁾¹⁸⁾及び Guild¹⁹⁾の等色実験に基づいたものである。RGB表色系で各波長の強さを表す三刺激値R(赤), G(緑)及びB(青)は、(1-4)式によって表すことができる¹⁴⁾。

$$R = \sum \bar{r}(\lambda) \frac{L_{e\lambda}}{S_{e\lambda}} \Delta\lambda, \quad G = \sum \bar{g}(\lambda) \frac{L_{e\lambda}}{S_{e\lambda}} \Delta\lambda, \quad B = \sum \bar{b}(\lambda) \frac{L_{e\lambda}}{S_{e\lambda}} \Delta\lambda \quad (1-4)$$

Fig. 1-9 は(1-4)式内にある、各波長における等色関数を表している。

また、食品の色の指標などの用いられる表色系で、 $L^*a^*b^*$ 表色系がある²⁰⁾。この表色系は色差を求めるために作られた表色系である。明度を表す L^* 及び知覚色を表す a^*, b^* によって構成され、 a^* と b^* は色度座標となっている。 L^* は 0 から 100 の範囲にあり、 L^* が大きいほど明度が高い。 a^* と b^* は -120 から 120 の範囲にあり、 a^* が緑から赤、 b^* が青から黄色を表している¹³⁾。

RGB 、 $L^*a^*b^*$ ともに CIE が定めた値であり、 XYZ 表色系を経由することで、相互変換が可能である。本研究では、画像から RGB を抽出し、 $L^*a^*b^*$ へと変換する。以下にその操作を示す。

本研究で用いるデジタル画像は、ディスプレイでの色管理に用いられる $sRGB$ を使用している。 $sRGB$ は $CIERGB$ から変換する際、 γ 補正($1/\gamma$ 乗)し、それを 255 倍することでデジタル段階としている。そのため、始めに、(1-5)式を用いて $CIERGB$ への変換を行う²⁰⁾。

$$R = \left(\frac{R_s}{255} \right)^{2.2}, \quad G = \left(\frac{G_s}{255} \right)^{2.2}, \quad B = \left(\frac{B_s}{255} \right)^{2.2} \quad (1-5)$$

本研究で用いる光源は D_{65} のため、(1-6)式を用いて $CIERGB$ を XYZ_{D65} に変換する²¹⁾。

$$\begin{bmatrix} X_{D65} \\ Y_{D65} \\ Z_{D65} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4125 & 0.3576 & 0.1804 \\ 0.2127 & 0.7152 & 0.0722 \\ 0.0193 & 0.1192 & 0.9503 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (1-6)$$

XYZ_{D65} に変換後、Bradford matrix transform((1-7)式)を用いて $CIEXYZ$ へと変換する²¹⁾。

$$\begin{bmatrix} X_c \\ Y_c \\ Z_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.0098 & 0.007 & 0.0128 \\ 0.0123 & 0.9847 & 0.0033 \\ 0.0038 & -0.0072 & 1.0892 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} X_{D65} \\ Y_{D65} \\ Z_{D65} \end{bmatrix} \quad (1-7)$$

最後に、(1-8)、(1-9)式を用いて $CIEXYZ$ を $L^*a^*b^*$ へと変換する。ここで用いた X_n 、 Y_n 及び Z_n はそれぞれ、0.973、1.000 と 1.161 を使用した²²⁾。

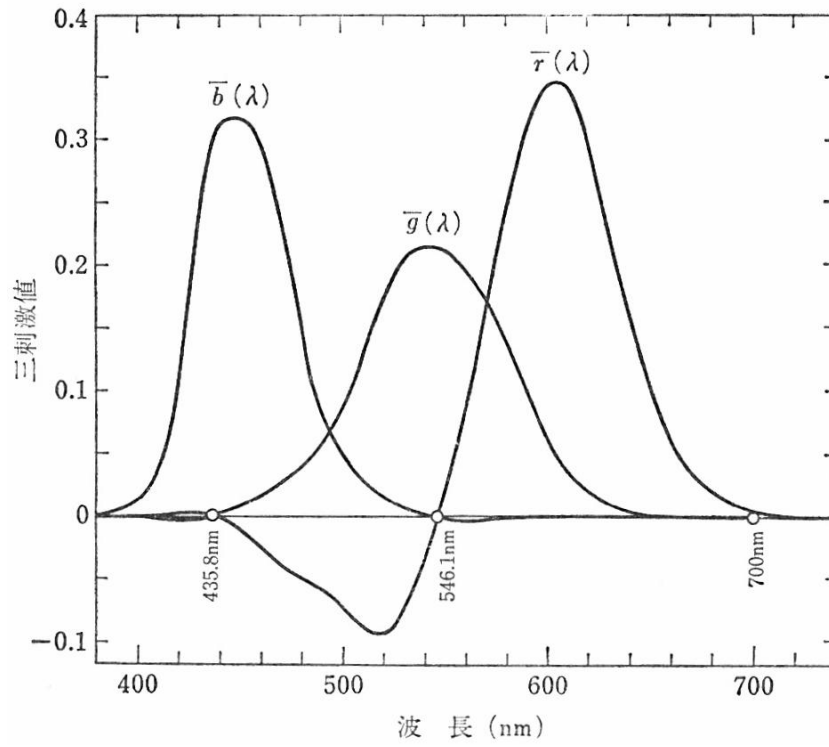
$$\begin{aligned}
 f_x &= \begin{cases} (X_c / X_n)^{1/3} & \text{at } X_c / X_n > 0.008856 \\ 7.787 \times (X_c / X_n) + 16/116 & \text{at } X_c / X_n \leq 0.008856 \end{cases} \\
 f_y &= \begin{cases} (Y_c / Y_n)^{1/3} & \text{at } Y_c / Y_n > 0.008856 \\ 7.787 \times (Y_c / Y_n) + 16/116 & \text{at } Y_c / Y_n \leq 0.008856 \end{cases} \\
 f_z &= \begin{cases} (Z_c / Z_n)^{1/3} & \text{at } Z_c / Z_n > 0.008856 \\ 7.787 \times (Z_c / Z_n) + 16/116 & \text{at } Z_c / Z_n \leq 0.008856 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{1-8}$$

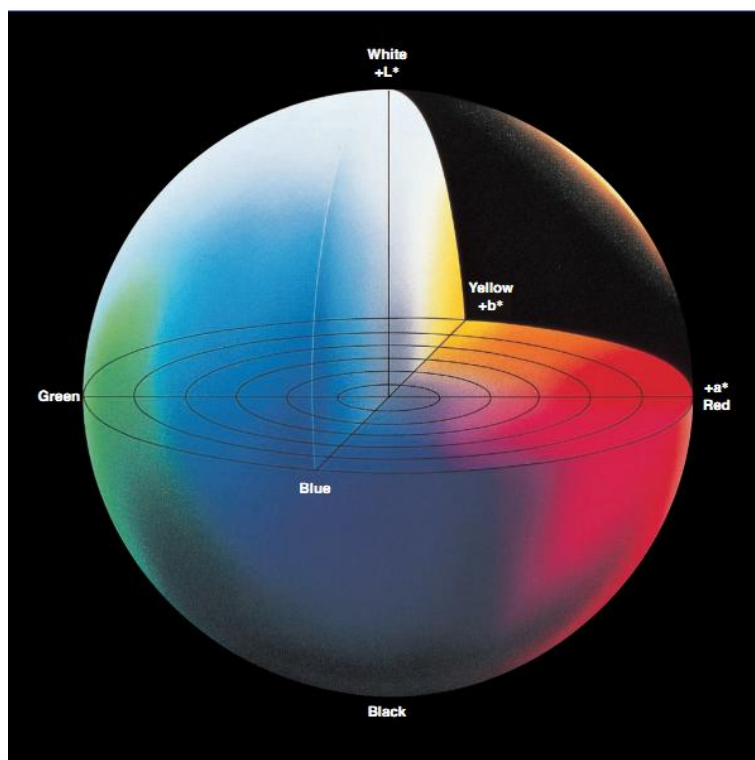
$$L^* = 116 \times f_y - 16$$

$$a^* = 500 \times (f_x - f_y)$$

$$b^* = 200 \times (f_y - f_z)$$

(1-9)

Fig. 1-9 The color equation of RGB¹⁴⁾.

Fig. 1-10 $L^*a^*b^*$ color space²²⁾.

1.5. 本論文の構成

第1章では、序章であり、本研究の位置づけを行うものである。まず、デンプン食品を調理する意義、及びデンプン食品の調理時に生じるデンプンの変化について説明した。さらに、デンプン食品内の水分移動に関する既往の研究から、特異的な水分分布に関するこれまでの知見、及び特異的な移動を生み出す要因について述べた。また、これに適用するために提案されてきた水分移動方程式の概要と問題点、それに伴い本研究で検証すべき点について述べた。

第2章では、スパゲティを茹で調理した際の、水分分布の経時変化を、MRI法によって取得した。この測定は本研究の核であり、後述の水分移動解析において、第2章で得られた水分分布をもとに、適用可能な水分移動方程式を提案している。MRI法によって測定した結果、含水率が1.5 kg-water/kg-solid 付近において含水率一定の領域が存在し、その領域の内外で含水率の勾配が生じるという特異的な水分分布が得られた。このことから、麺類の茹で調理では三段階の水分移動パターンが存在することが明らかとなった。

第2章で、麺内部に特異的な水分移動が生じていることが明らかとなり、既往の研究から、これがデンプンの構造変化によると予想される。そこで第3章では、水分移動の支配要因となる、デンプンの糊化度、及び高分子の分散度の分布を顕微鏡によって観察した。糊化の検出は、偏光下での観察による複屈折性の有無によって判別した。その結果、デンプンの状態を未糊化、

糊化の状態に分けられた。また、高分子の分散の有無は、ヨウ素溶液で染色した際の、呈色された色によって判別した。ヨウ素溶液で染色した切片を観察した結果、表面で色の薄い領域が確認でき高分子が分散した領域だと示唆された。この二つの顕微鏡観察を組み合わせることで、麺内部でのデンプンの状態を未糊化、糊化、高分子の分散領域の三種類に大別できた。

第4章では、第3章で麺内部でのデンプンの状態が異なることがわかったため、デンプンの状態がどの程度水分移動に影響を与えるか検証した。異なるデンプンの状態における水分保持能力の測定を行うため、水分分布及びデンプンの状態が一定である試料を作製した。この試料の上限含水率を得ることで、未糊化、糊化過程、高分子の分散過程でのデンプンの水分保持能力を測定することができた。

第5章では、水分移動とは直接関係はないものの、麺類の茹で調理に伴って生じる現象である、膨潤及び溶出の定量を行った。膨潤の測定の結果、試料の方向に応じて、膨潤の挙動が全く異なることがわかった。スパゲティの場合軸方向に長い円筒形をしているため、まず半径方向へ膨潤し、その後軸方向へ膨潤、さらに、等方的に膨潤するという結果が示された。また、溶出を経時的に測定した結果、茹でる際の麺と水の割合によって、溶出の挙動が異なることがわかった。麺に対して水が大量にある場合、溶出した固形分を無視できるが、麺に対して水が少量の場合、茹での進行に伴って溶媒の固形分濃度が上昇し、固形分が麺内へと再流入、吸着するという結果が示された。

第6章では、第2章から第5章までの、茹で調理中に生じる現象を考慮し、有限要素法を用いた、非定常二次元熱伝導解析を及び水分移動解析を行った。水分移動方程式の基礎式には渡辺ら⁹⁾の提案した相対含水率モデルをリメイクし、各場所における上限含水率と実際の含水率との比の勾配を駆動力とする移動方程式を用いた。上限含水率がデンプンの状態によって異なるため、この移動方程式はデンプンの水分保持能力を考慮したものとなっている。解析の結果、中間領域で含水率が一定の領域が見られ、その内外で含水率の勾配が生じる水分分布を示した。これは第2章での水分分布の結果と同様な挙動を示しており、本解析が麺類の茹で調理過程の水分移動解析において、有効な予測手法となりうることを実証した。

第7章は結論であり、本研究の成果について記述した。

1.6. 記号説明

C :	water concentration (kg-water/kg-dry spaghetti)
D :	water diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
f_x, f_y and f_z :	the coefficient used by Eq.(1-8) (-)
L^*, a^*, b^* :	value of the $L^*a^*b^*$ color space (-)

$L_{e\lambda}$:	spectral energy distribution (W sr^{-1})
R , G and B :	value of the CIERGB (-)
R_s , G_s and B_s :	value of the sRGB measured from the digital image (-)
$\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ and $\bar{b}(\lambda)$:	the tristimulus value in the wavelength λ (nm)
$S_{e\lambda}$:	radiant intensity (W sr^{-1})
t :	time (s)
x :	position (mm)
X_C , Y_C and Z_C :	value of the CIEXYZ (-)
X_{D65} , Y_{D65} and Z_{D65} :	value of the CIEXYZ as seen with the D65 illuminant (-)
X_n , Y_n and Z_n :	the constant value (-)
W :	water content (kg-water/kg-solid)
WD :	water demand (kg-water/kg-solid)
W^+ :	standard water content (kg-water/kg-solid)

1.7. 本章引用文献

- 1) 島原健三. (1991). 『概説 生物化学』. 三共出版.
- 2) Hermansson, A-M., and Svegmarm, K., (1996). Developments in the understanding of starch functionality. *Trends Food Sci. Technol.*, 7 (11), 345-353
- 3) 福岡美香, (2003). 澱粉質食品の加工技術 3.基礎技術 3.1 デンプンの糊化と老化. 冷凍, 78(907), 392-397
- 4) Stapley, A.G.F., Hyde, T.M., Gladden, L.F., and Fryer, P.J., (1997). NMR imaging of the wheat grain cooking process. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 32 (5), 355-357.
- 5) Takeuchi, S., Maeda, M., Gomi, Y., Fukuoka, M., and Watanabe, H., (1997). The change of moisture distribution in a rice grain during boiling as observed by NMR imaging. *J. Food Eng.*, 33, 281-297.
- 6) Horigane, A. K., Kawabuchi, M., Uchijima, S., and Yoshida, M., (2009). Effects of seasonings on physical properties and MRI T_2 map of cooked spaghetti. *Food Res. Int.*, 42 (1), 41-50.
- 7) Horigane, A. K., Naito, S., Kurimoto, M., Irie, K., Yamada, M., Motoi, H., and Yoshida, M., (2006). Moisture distribution and diffusion in cooked spaghetti studied by NMR imaging and diffusion model. *Cereal Chem.*, 83 (3), 235-242.
- 8) Fukuoka, M., Mihori, T., and Watanabe, H., (2000). MRI observation and mathematical model simulation of water migration in wheat flour dough during boiling. *J. Food Sci.*, 65 (8), 1343-1348.
- 9) 渡辺尚彦, 八幡淑子, 福岡美香, 崎山高明, 三堀友雄, (2006). 多相不均一系に適用できる拡散方程式. 日本食品工学会誌, 7 (2), 129-139.
- 10) Yahata, Y., Fukuoka, M., Mihori, T., and Watanabe, H., (2006). Water can be made to diffuse against the water content gradient in starchy foods. *J. Food Eng.*, 76 (4), 490-499.
- 11) McCarthy, K.L., Gonzalez, J.J., and McCarthy, M.J., (2002). Change in moisture distribution in lasagna pasta post cooking. *J. Food Sci.*, 67 (5), 1785-1789.

- 12) Cafieri, S., Chillo, S., Mastromatteo, M., Suriano, N., and Del Nobile, M.A., (2008). A mathematical model to predict the effect of shape on pasta hydration kinetic during cooking and over cooking. *J. Cereal Sci.*, 48, 857-862.
- 13) León, K., Mery, D., Pedreschi, F., and Leon, J., (2006). Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. *Food Res. Int.*, 39, 1084-1091.
- 14) 池田光男. (1980). 『色彩工学の基礎』. 朝倉書店.
- 15) Mendoza, F., Dejmek, P., and Aguilera, J. M., (2006). Calibrated color measurements of agricultural foods using image analysis. *Postharvest Bio. Technol.*, 41 (328), 285-295.
- 16) 日本色彩学会. (1980). 『新編色彩科学ハンドブック』. 東京大学出版会.
- 17) Wright, W. D., (1929). A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colors. *Trans. Opt. Soc.*, 30, 141-164.
- 18) Wright, W. D., (1929). A re-determination of the mixture curves of the spectrum. *Trans. Opt. Soc.*, 31, 201-218.
- 19) Grid, J., (1924). The colorimetric properties of the spectrum. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (A), 230, 149-187.
- 20) Larraín, R. E., Schaefer, D. M., and Reed, J. D., (2008). Use of digital images to estimate CIE color coordinates of beef. *Food Res. Int.*, 41, 380-385.
- 21) Pascale, D., (2003). *A review of RGB color spaces... from xyY to R'G'B'*. Montreal: The Babel Color Company.
- 22) Konica Minolta (1998). *Precise color communication: Color control from perception to instrumentation*. Osaka: Konica Minolta Sensing, Inc..

第2章 茹で調理時における麺内部の水分分布の変化

2.1. はじめに

本章では、MRIによって茹で調理過程におけるスパゲティの水分分布を測定し、茹で時間の異なる麺の水分分布から、麺内部の水分移動の挙動を得る。

第1章で述べた通り、NMRの発達に伴い、食品内部の水分分布を非破壊かつ高解像度で評価することが可能となり、デンプン食品内では特異的な水分移動を示すことがわかっている。この特異的な水分移動はデンプンの構造変化に伴う水分保持能力の違いが影響していると考えられており、スパゲティの茹で調理においても特異的な水分移動が生じることが考えられる。

本章は、デンプンの構造変化、膨潤など、スパゲティの茹で調理過程で生じる現象が水分移動に与える影響を考える上で根底となるものである。

2.2. MRI 測定原理

本章では、食品中の水分分布をMRI(magnetic resonance imaging)法により測定する。この測定法の利点は、非破壊的に食品中の水分分布を測れることにある。ここでは、そのMRIの原理について説明する。

水を構成する水素原子の原子核(プロトン)は電荷を有し、それに伴い自転しているためコイルに電流が流れると同時に磁場が発生する。すなわち、プロトンは小さな磁場とみなすことができる。これを強い静磁場 B_0 内に置くと、プロトンは回転しているため B_0 の方向を軸として首振り運動(歳差運動)する(プロトンが棒磁石ならばどの磁石も B_0 の方向に配向する)。このプロトンの首振り運動の周波数 ω は、静磁場の強度 B_0 に比例し、比例定数 γ は原子核に固有の値をとる。

静磁場 B_0 を直交座標系の z 軸にとると、試料中に存在するプロトンはほぼ同じ周波数、すなわち共鳴周波数($\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ (Hz))で z 軸の周りを首振り運動する。また、熱平衡状態時の首振り運動の位相はランダムになるため、試料中に存在するプロトン磁石のベクトルを足し合わせたもの(巨視的磁石)は、 x 軸、 y 軸方向では打ち消し合い、 z 軸方向の成分のみが残る。すなわち、多数のプロトン磁石は、 z 軸を回転軸として周波数 ν_0 で回転する、ひとつの巨視的磁石 M とみなすことができる。このとき、巨視的磁石 M と同じ周波数で z 軸の周りを回転しながら、同時に z 軸に垂直な一定方向に磁場 B_1 (RF 磁場)を印加すると、巨視的磁石 M は z 軸の周りを回転しつつ、 ν_0 で回転している RF 磁場の軸の周りを首振り運動するようになる。

このような回転系での動きは、回転座標系(Fig. 2-1)を用いて考えるとわかりやすい。まず、 z 軸の周りを周波数 ν_0 で回転する直交座標 x' , y' 及び z' を考える(この際の z' は z 軸に等しい)。静

磁場 B_0 に置かれた巨視的磁石 M は z 軸の周りを周波数 ν_0 で回転しているが、それを周波数 ν_0 で回転している回転座標からみれば、静止しているように見える。さらに、 x 軸方向に RF 磁場 B_1 をかけると、 B_1 は回転座標系 x' では静磁場のように見える。そのため、巨視的磁石 M は RF 磁場 B_1 の軸(x')の周りを首振り運動するようにみえる。この RF 磁場による首振り運動の周波数は、RF 磁場 B_1 に比例し、RF 磁場をパルス状に短時間 t_p だけ印加すると、RF 磁場による巨視的磁石 M の首振り運動は $\theta = \gamma B_1 t_p$ だけ回転して終わる。 t_p を $\theta = \pi/2$ になるように選択すると、巨視的磁石 M は 90° だけ回転して $x'-y'$ 平面に倒れ静止する(a)。このような RF 磁場パルスを 90° パルスと呼び、この際、 y 軸にレシーバコイルを設置すると、巨視的磁石の y' 成分が受信される。しかし、静磁場 B_0 は場所によって不均一であるため、巨視的磁石を構成している各プロトンは B_0 中に置かれた位置より、若干異なる磁場強度($B_0 + \Delta B_0$)を受ける。そのため、首振り運動の周波数もそれに比例して若干異なり、その結果位相を失ってばらけるとともに、信号強度は減衰していく(b)。このように、位相がずれて y 軸方向の信号強度が減少していった後、時刻 τ (ms オーダー)で再び RF 磁場を x 軸にそって、巨視的磁石が 180° 反転するように印加する(c)。これを 180° パルスと呼び、 180° パルスは位相の遅れていたプロトンの位相を遅れていた分だけ進んだ位相に、逆に、位相の進んでいたプロトンの位相を進んでいた分だけ遅れた位相に反転させる(d)。すると、各プロトンの静磁場 B_0 内における位置は変わらないので、 180° パルス照射後は照射前と同じ周波数で進むため、時刻 2τ において全てのプロトンの位相が一致し、レシーバーにシグナルが検出される(e)。また、このシグナルはエコーシグナルと呼ばれる。

しかし、上記の NMR 法では静磁場 B_0 が試料内部で場所によらずほぼ均一であることから、プロトンの試料内部での位置情報は得られない。そこで、NMR イメージング装置では、傾斜磁場用コイルを用いて、静磁場 B_0 の上に B_0 の 1% 程度の傾斜磁場を重ね合わせ、試料の置かれた空間内の磁場強度を中心からの距離に比例して直線的に変化させる。この傾斜磁場は静磁場であるが、ms オーダーの短い時間だけパルス状に印加され、これを磁場勾配パルスと呼ぶ。磁場勾配パルス G が印加されている間は、試料空間の中心からの距離 x に比例した $B_0 + xG$ の強度が各場所にかかっているため、各場所における首振り運動の周波数は $\gamma(B_0 + xG)$ となる。これは γB_0 で回転する回転座標系における周波数は γGx となり、そのプロトンの試料空間内における位置情報 x は回転座標系から見た周波数で検出されることになる。

位置情報を周波数に変換する手法は、1 次元 NMR イメージングを例にとると理解しやすい。 90° - 180° スピンエコーと x 軸に沿った磁場勾配パルス G を組み合わせた 1 次元 NMR イメージングを例に挙げる。 90° パルスによって $x'-y'$ 平面に倒れた巨視的磁石の y' 成分は、1 回目の磁場勾配パルスによってそれぞれの位置に固有の周波数で位相を崩す。そして、 180° パルスによってスピンエコーが形成される 2 回目の磁場勾配パルスをかけることで検出されるエコー信号

は、位置に固有の周波数で首振り運動している微小磁石による振動磁場の波によって合成されたものである。従って、エコー信号をフーリエ変換すれば、位置情報を反映した周波数分布が得られ、これが試料中のプロトン密度を表す画像となる。

しかし、1次元 NMR イメージングは単一方向での画像取得となるため、対象物の断面のピクセル情報は得られない。この問題を解決する手段が2次元 NMR イメージングである。2次元 NMR イメージングは磁場勾配パルスと選択励起 RF パルス(狭い周波数幅をもつ振動磁場)を組み合わせ、スピネコーを形成させ、これにより検出されるエコー信号を2次元フーリエ変換し、画像を取得する。2次元 NMR イメージングは1次元 NMR イメージングと比較すると、測定時間を要する欠点がある。そこで本研究では、スピネコー法をもとに、 90° パルスを印加後 180° パルスを次々と印加する、マルチエコー法を用いることで、一回の撮像でエコー時間の異なった複数の画像を取得した。

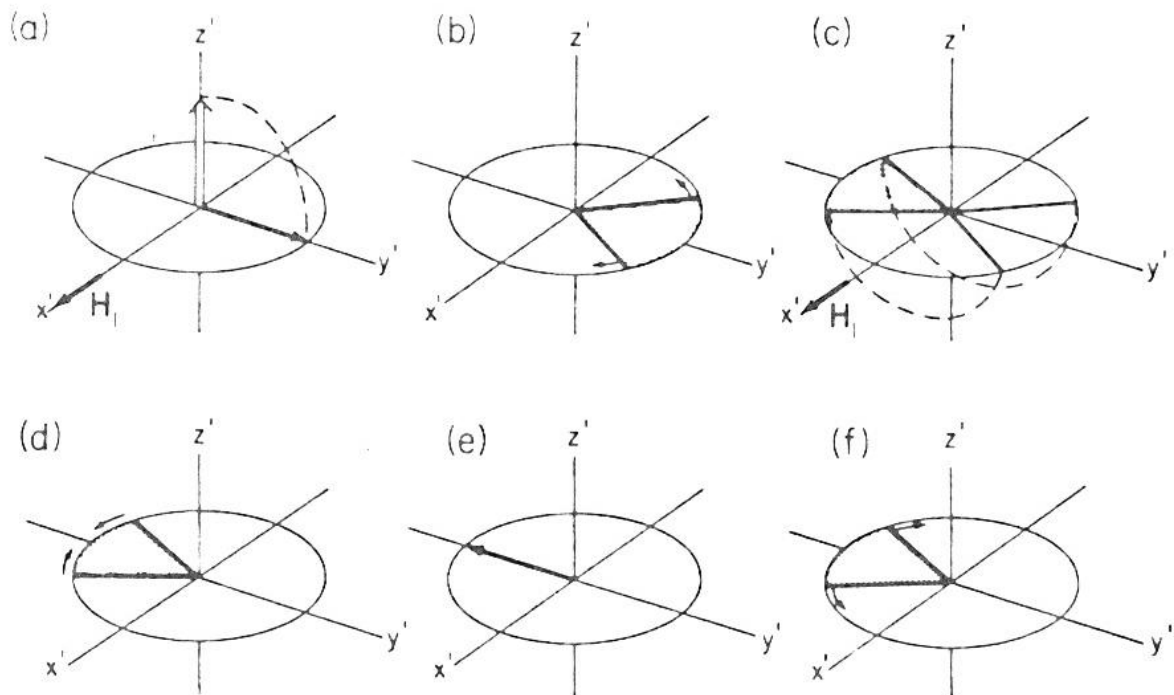


Fig. 2-1 The growth principle of spin-echo¹⁾.

2.3. 実験

2.3.1. 試料調整及び調理方法

2.2 mmφ乾燥スパゲティ(ブルー 2.2, マ・マーマカロニ(株))を 120 mm の長さに成形したものを実験に用いた。推奨茹で時間は 17 分である。

寸胴鍋(240 mm ϕ ×240 mmH)内にてスパゲティ 4 g を沸騰した 1 L の 0.6% 食塩水中で茹でた。加熱には IH ローレンジ(FICL05HA, (株)フジマック)の内輪コイル用い, 1500 W の出力にて調理した。茹で開始から 5, 10, 17 及び 20 分でスパゲティを取り出し, 氷水で約 30 秒間急冷した後, 表面の水分を拭き取った。この試料を茹で調理試料とした。

2.3.2. 2 次元 ^1H NMR 画像の測定及び横緩和時間 T_2 の算出

調整した試料の軸方向の中心部約 20 mm を使用して, MRI 測定を行った。測定の際, 試料表面から乾燥して水が試料外へ出る可能性があるため, プラスティックフィルムで包装した状態で乾燥を防ぎながら, 試料の軸方向に対して垂直断面を MRI 測定した。

NMR 装置には Bruker biospin K.K.製, Avance 400(^1H 共鳴周波数 400 MHz, 磁場強度 9.4 T)ワイドボアタイプ・マイクロイメージングアクセサリ付を使用した。使用した RF コイル径は 30 mm ϕ で, RF コイルの中央に, 試料を入れた試験管(外径 30 mm ϕ)を設置した。繰り返し待ち時間(TR)3000 msec, エコー時間(TE)2.979 msec, マトリックスサイズ 256×256, 積算回数 2 回の条件で, マルチエコー法により, TE の異なる 16 枚の ^1H 信号強度画像を得た。各ボクセルサイズは 0.084×0.084×1.0 mm³であり, MRI 測定に要する時間は約 25 分 30 秒であった。

また, 上の測定条件では, 明瞭な ^1H 信号画像を取得できる一方, 測定に時間がかかるため, 測定の間に水が移動してしまう可能性がある。そのため, 茹で時間 17 分の茹で調理試料を用いて, 繰り返し待ち時間(TR)1400 msec, エコー時間(TE)2.986 msec, マトリックスサイズ 128×64, 積算回数 1 回の条件で, MRI 測定を行った。この条件で測定に要する時間は約 1 分 29 秒である。この条件での実験では, 径の違いによる影響を考慮するため, 1.6 mm ϕ 乾燥スパゲティ(マ・マースパゲティ 1.6 mm, マ・マーマカロニ(株))を推奨茹で時間(7 分)茹で調理したものと 2.2 mm ϕ 乾燥スパゲティ(ブルー 2.2, マ・マーマカロニ(株))を 17 分間茹で調理したものを, 二種類の茹で調理試料の MRI 測定を行った。

通常, 測定された試料の ^1H 信号強度は, 分子の自由度を反映した縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 の影響を受けるため, 真の ^1H 信号強度を示さない²⁾。すなわち, 測定された試料の ^1H 信号強度分布は真の水分分布とみなすことができない。そのため, 得られた ^1H 信号強度画像を取り扱うには ^1H 信号強度に何らかの較正を施し, ^1H 信号強度分布を真の水分分布へ変換する必要がある。

本研究の測定法として採用したマルチエコー法は, スピンエコー法を基にしている。スピンエコー法では, TE を短くし($T_2 \gg TE$), TR を対象物の T_1 付近に設定すると, T_2 の影響の少ない T_1 強調画像を得ることができる。逆に TR を長くし, ($TR \gg T_1$), TE を対象物の T_2 付近に設定すると, T_1 の影響の少ない T_2 強調画像を得ることができる²⁾³⁾。一般に, 水の ^1H は T_2 強調画

像で高信号を示すことが知られている。

ところで、スピンエコーの定式に従えば、 $TE \ll TR$ の時、(2-1)式が成り立つ³⁾。I は測定時の¹H 信号(緩和の影響を受けている¹H 信)、 I_0 は緩和の影響を受けていない¹H 信号を示している。

$$I = I_0 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{TR}{T_1} \right) \right\} \exp \left(-\frac{TE}{T_2} \right) \quad (2-1)$$

また、(2-1)式から、 T_1 強調画像なら(2-2)式、 T_2 強調画像なら(2-3)式を導くことができる。

$$I_i = I_0 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{TR_i}{T_1} \right) \right\} \quad (i = 1, 2, \dots, 16) \quad (2-2)$$

$$I_i = I_0 \exp \left(-\frac{TE_i}{T_2} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, 16) \quad (2-3)$$

すなわち、 TR の異なる n 個の¹H 信号強度を測定すると、(2-2)式から試料の T_1 (T_1 分布)を、 TE の異なる n 個の¹H 信号強度を測定すると、(2-3)式から試料の T_2 (T_2 分布)を求めることができる。本実験の測定条件は、 $TR \gg T_1$ かつエコー時間は対象物の T_2 付近に設定しているため、 T_1 の影響の少ない T_2 強調画像を得ることができる。さらに、エコー時間の異なる 16 枚の¹H 信号強度分布を得ているため、(2-3)式に従うとして、各ピクセルの T_2 を算出した。 T_2 算出にあたり用いた減衰曲線の一例を Fig. 2-2 に示した。

2.3.3. T_2 から水分分布への変換

T_2 と含水率には相関性があることが知られており、 T_2 から含水率への変換を行うことで水分分布を得ることができる。一般的には以下の二つの方法を用いて T_2 分布から真の水分分布への較正が行われている。

- ① T_2 が含水率に大きく依存することから、あらかじめ T_2 と含水率関係を示す較正曲線を作成し、これを用いて試料の T_2 (T_2 分布)含水率(水分分布)へ変換する手法。
- ② (2-3)式から、I と T_2 を用いて I_0 を外挿し、横緩和の影響を受けていない¹H 信号強度を測定する手法。

本研究では①の手法を用いることとした。これまで①の手法を行う際、含水率既知の小麦ドウの T_2 値を用い、含水率へ変換してきた⁵⁾⁶⁾。Horigane ら⁶⁾は乾燥スパゲティを粉碎したものとミリ Q 水を、分量を決めて混ぜ合わせ、プラスチックバックに入れたものを 100°C 下で加熱することで標準糊化試料を得た。この標準糊化試料から T_2 と含水率を測定することで T_2 分布から水分分布に変換する較正曲線を作成した。本研究では、スパゲティを粉碎することなく

標準糊化試料を作製するため、麺そのものを用いて較正曲線のための試料を作製した。

スパゲティを 0.6% 食塩水の入った 15 mmφ試験管に入れ、50, 60, 70 及び 80°C に設定した恒温水槽内にて、内部の水分が均一になるまで放置した。その後、表面の水分を拭き取り、プラスチックフィルムで巻いて閉鎖系にし、100°C 下で加熱したものを標準糊化試料とした。標準糊化試料の含水率は常圧加熱乾燥法(105°C)によって測定し、MRI 測定によって得られた T_2 と含水率の関係を較正曲線とすることで T_2 分布から水分分布を算出した。

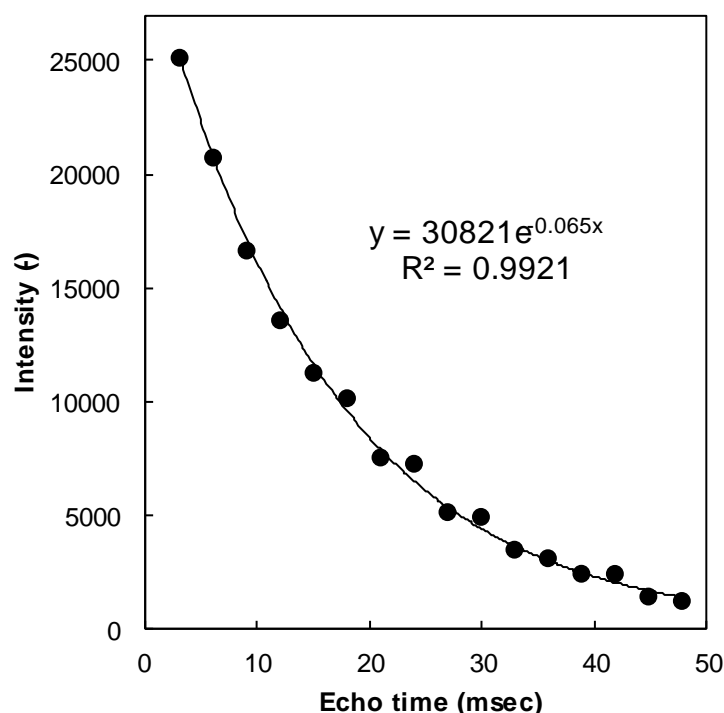


Fig. 2-2 An example of decrement curve.

2.4. 結果及び考察

2.4.1. 標準糊化試料における T_2 分布と較正曲線

標準糊化試料を MRI 測定したところ、Fig. 2-3 に示す通り、全ての吸収処理条件で、試料内部の T_2 値は均一な分布を示した。 T_2 は 水分量と相関性があるため、作製した標準糊化試料は、内部の含水率が均一な試料であることが示された。また、吸水処理温度の上昇に伴って、 T_2 値が高くなっている。糊化開始温度以上において吸水処理温度が異なるということは、デンプンの状態が異なることを示している。従って、この結果は、デンプンの状態により T_2 値が異なる、つまりデンプンの状態により吸水することのできる水の量が異なることを示唆している。実際

に標準糊化試料の含水率を見ても、Fig. 2-4 に示す通り、吸水処理温度の上昇に伴い含水率が高くなっている。長尾ら⁷⁾によれば小麦において、デンプンの糊化温度は 52.4-67.7°C(糊化ピーク温度: 59.3°C)である。

また、標準糊化試料の T_2 の平均値と全体の含水率をプロットしたものを Fig. 2-5 に示す。両者は吸水処理温度によらず、直線上にプロットされ、良好な相関関係にあることがわかる。次節以降、この関係から得られた(2-4)式を較正曲線として用い、茹で調理試料の T_2 分布を水分分布へと変換する。

$$W_c = (T_2 - 7.566) / 9.082 \quad (2-4)$$

2.4.2. 茹で調理試料の水分分布

茹で時間 5, 10, 17 及び 20 分における 2 次元 ^1H 画像を Fig. 2-6 に示す。本実験では、基本エコー時間を系統的に増加させた 16 枚の画像を取得しており、Fig. 2-6 はエコー時間 $\tau=8.937$ msec における ^1H 信号画像である。この画像は ^1H 信号強度をグレースケールで表したものである。 T_2 の短い ^1H を有するピクセルでは、減衰によって信号強度が低下し、輝度が低くなる。一方、 T_2 の長い ^1H を有するピクセルでは、減衰が緩やかなため、信号強度が強く、輝度が明るくなる。 ^1H の由来は、デンプン、グルテンなどの高分子由来の ^1H 、及び水分子が相当するが、高分子を構成する ^1H や、それに単分子結合した水分子の緩和時間はさらに短く、本測定で観測されているオーダー(数十 (msec))のものとは異なると考えられる。よって、本測定での ^1H 信号の由来は、主に吸水された水分子であると考えられる。Fig. 2-6 を見ると、茹での進行につれて表面から内部に向かって水が移動している様子がわかる。また、麺が膨潤しているのも確認できる。

次に、茹で時間 5, 10, 17 及び 20 分における T_2 分布を Fig. 2-7 に、(2-4)式を用いて T_2 分布から水分分布に変換したものを Fig. 2-8 に示す。両者とも表面から内部に向かって値が低くなっており、茹で時間の経過に伴い全体的に値が高くなっているのがわかる。Fig. 2-8 を見ると、表面の含水率が高く、茹での進行に伴って麺の表面から中心へ向かって水が移動しているのがわかる。推奨茹で時間である茹で時間 17 分の水分分布では、中心から約 0.2 mm までしか水が到達しておらず、オーバークッキングである茹で時間 20 分になると中心部に僅かに水が存在している。普段食している乾燥スパゲティは、中心に水が到達していないと考えることができる。また、含水率約 1.5 kg-water/kg-solid 付近で含水率勾配の緩やかな領域が存在し、この領域の内外ではそれぞれ急な含水率勾配が見られる。これは、茹で途中における麺内部の水分移動は、表面から内部への単純な 1 パターンの移動ではなく、大きく分けて三段階の水分移動パターン

が存在することを示唆している。この三段階の水分移動パターンそれぞれを詳しく見ると、表面付近における高含水率の領域は、茹で時間 5 分のものでは見られず、茹で時間の経過につれてこの領域が広がっている。このことから、この領域は茹での進行によって出現し、徐々にこの領域を広げていることがわかる。また、最表面の含水率が 4.5 kg-water/kg-solid よりも高くなっていないことから、この茹で条件では、4.5 kg-water/kg-solid が最大の含水率だと考えることができる。約 1.5 kg-water/kg-solid の領域についても、茹での進行に伴って広がっている。これら 2 つの領域は茹で時間の経過に伴って出現あるいは拡大していることから、デンプンの状態が影響していると考えられる。第3章以降、このような特異的な挙動を示す原因について、茹で調理中のスパゲティ内部のデンプンの変化に着目し、水分移動と関連づけて明らかにする。

また、Fig. 2-8 を詳しく見ると、約 1.5 kg-water/kg-solid の領域と表面側の勾配が生じている領域との境目の含水率が周りよりも低くなっている。この V 字型の水分分布が、調理中に生じたものなのか、MRI の測定中に生じたものなのかを検証するため、測定時間が短くなるような条件で MRI 測定を行った。最適茹で時間で茹で調理した直径 1.6 mm と 2.2 mm のスパゲティを、測定時間が短くなる条件のもと測定を行い、得られた T_2 分布を Fig. 2-9 に示した。これを見ると、試料の直径によらず V 字型の水分分布は存在していない。このことから、Fig. 2-8 の V 字型の水分分布は、MRI の測定中に水が移動することによって生じたものであり、水の供給が無い状態では、より水分保持能力の高い方へと水が移動するという結果を表している。径による T_2 分布の違いを比較すると、径が大きい方が約 1.5 kg-water/kg-solid の領域が広いのがわかる。この結果から、径が大きい方がデンプンの変化が遅く、三段階の水分移動パターンが顕著に表れたのだと考えられる。

既往の研究と比較すると、Fig. 2-8 の結果は Horigane ら⁶⁸⁾による実験結果とは異なる。Horigane らの実験によるスパゲティ内部の水分分布は、含水率が一定の領域が存在せず、表面から内部に向かって緩やかな勾配が続いている(Fig. 2-10)。しかし、本章の実験では Fig. 2-7 から Fig. 2-9 のように三段階の水分移動パターンが存在している。この違いは、茹で調理時において、食塩を添加したか否かによるものだと考えている。Horigane らの実験では、ミリ Q 水のみで調理を行っているのに対し、本実験では 0.6%NaCl 水で調理を行っている。児島ら¹⁰⁾による、食塩を 0、2 及び 4% 添加した麺を茹で、内部の構造を観察した調理した実験では、食塩添加量が高くなるにつれて、内部のグルテンの組織が球面上の微細な網目構造から繊維状の網目構造へ変化することがわかっている。また、食塩を 0 と 2% 添加した麺を茹で、引張り強度を測定した際には、2% 添加の方が引張り強度が高いという結果が得られている。このことから、食塩がグルテンの溶解を引き起こし、繊維状の網目構造になることによって、吸水できる量が多くなることが予想される。従って、食塩を添加して茹でていない Horigane らの研究結果は、

表面の構造上、水を吸水する量が少なくなり、階段状の水分分布が顕著に表れなくなったのだと考えられる。ただし、Horigane らの研究結果においても、茹で上げ後、時間を置いたものは中間領域において含水率一定の領域が存在する、階段状の水分分布になっている。このことから、食塩の有無によらず、デンプンの状態に依存して水分が移動するといえると考えている。

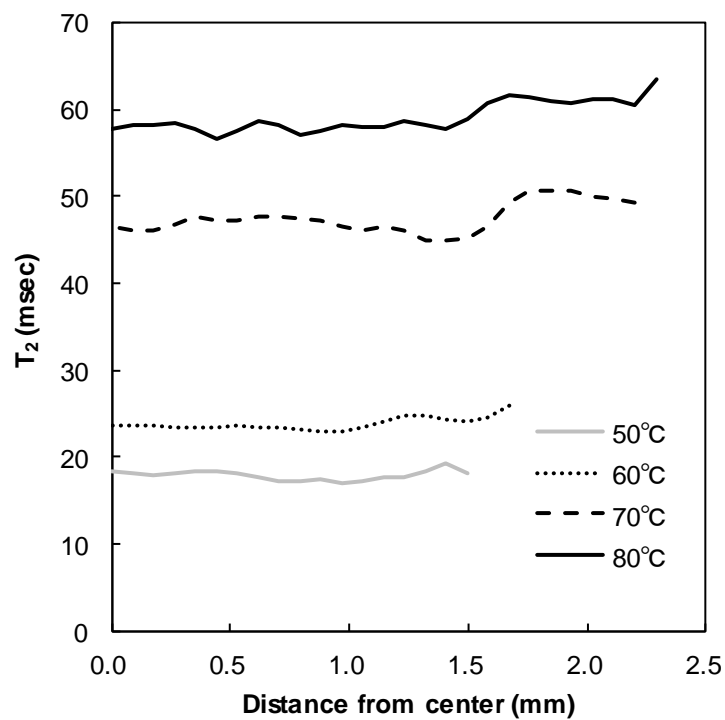


Fig. 2-3 T₂ distribution of gelatinized standard samples.

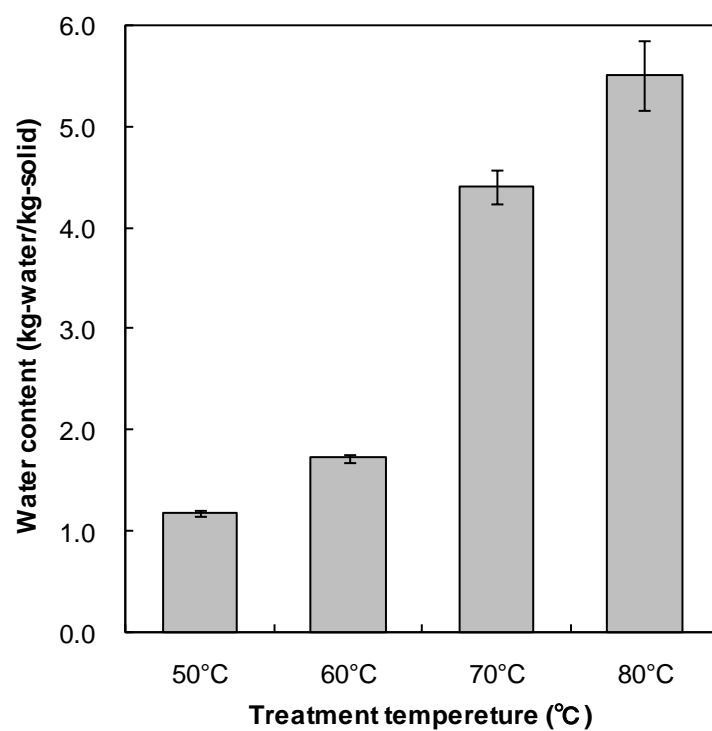


Fig. 2-4 The average water content of gelatinized standard samples.

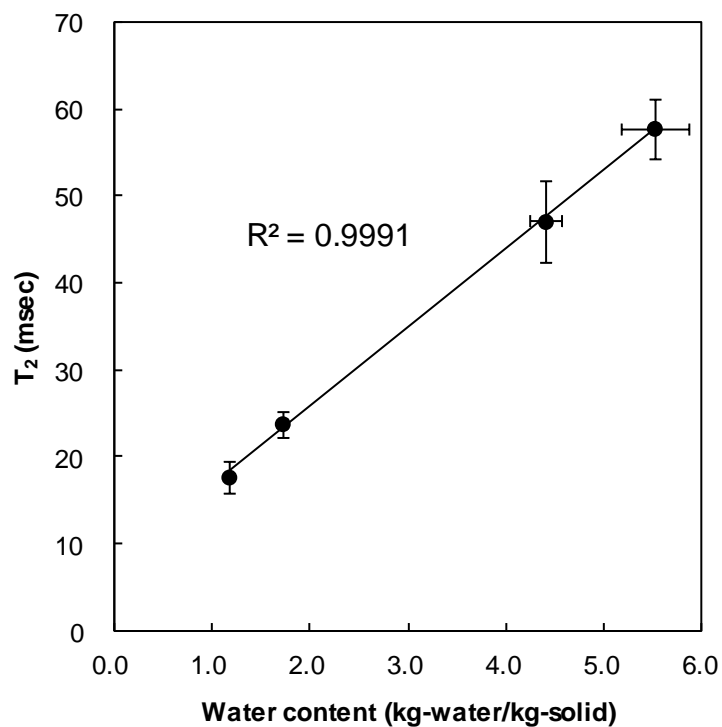


Fig. 2-5 Relationship between T_2 and water content (The calibration curve).

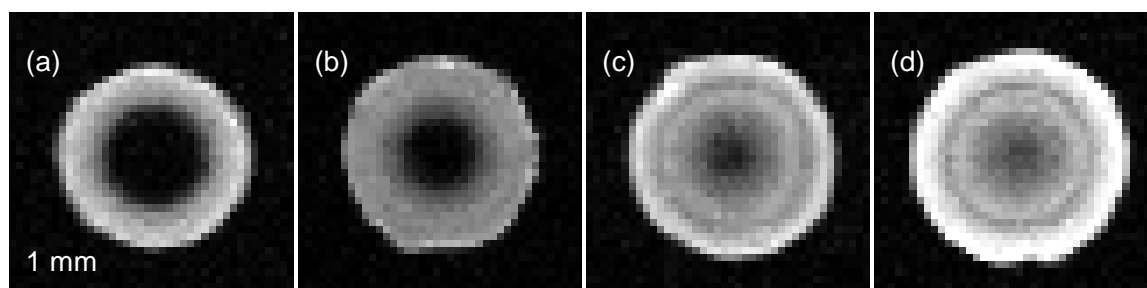


Fig. 2-6 The two-dimensional spin-echo images of spaghetti boiled for (a): 5 min, (b): 10 min, (c): 17 min and (d): 20 min.

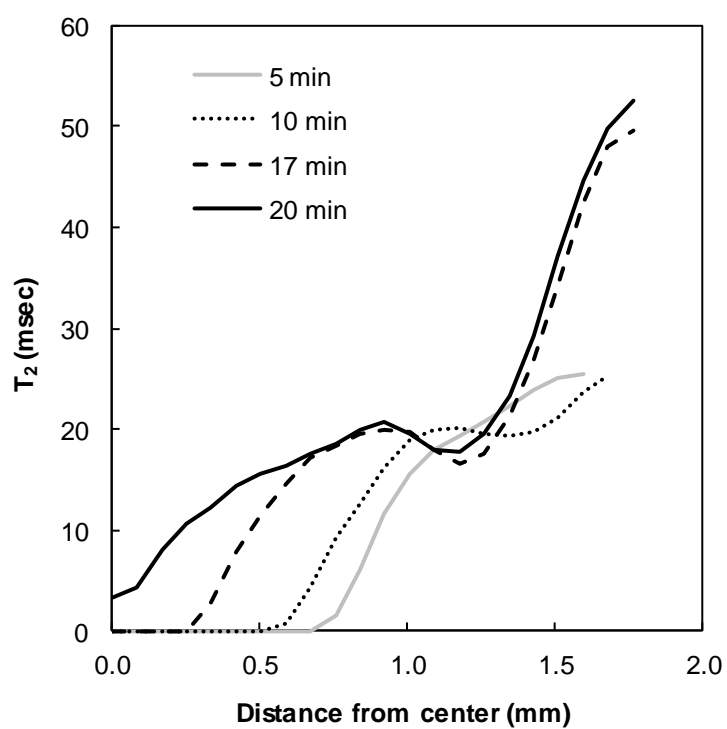


Fig. 2-7 The change of T_2 value distributions in spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

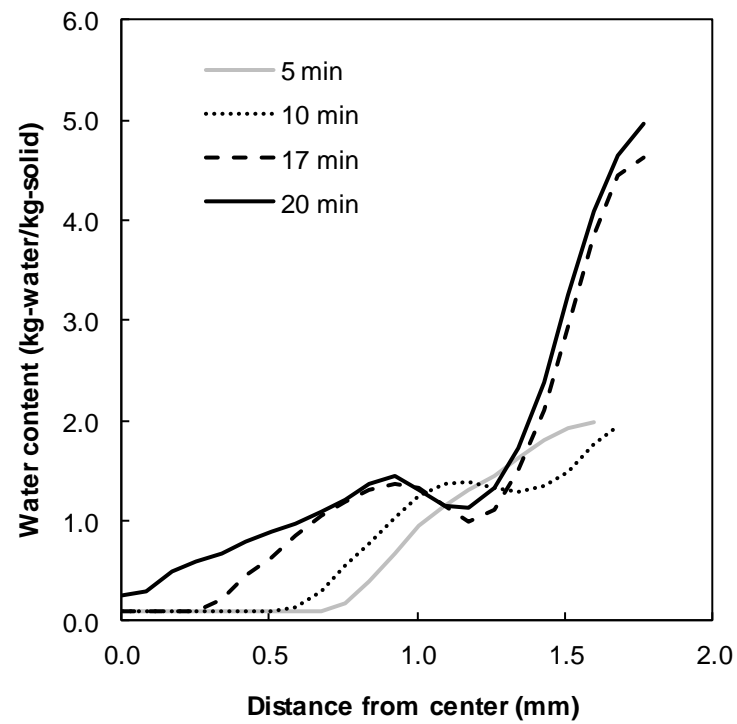


Fig. 2-8 The change of moisture profiles in spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

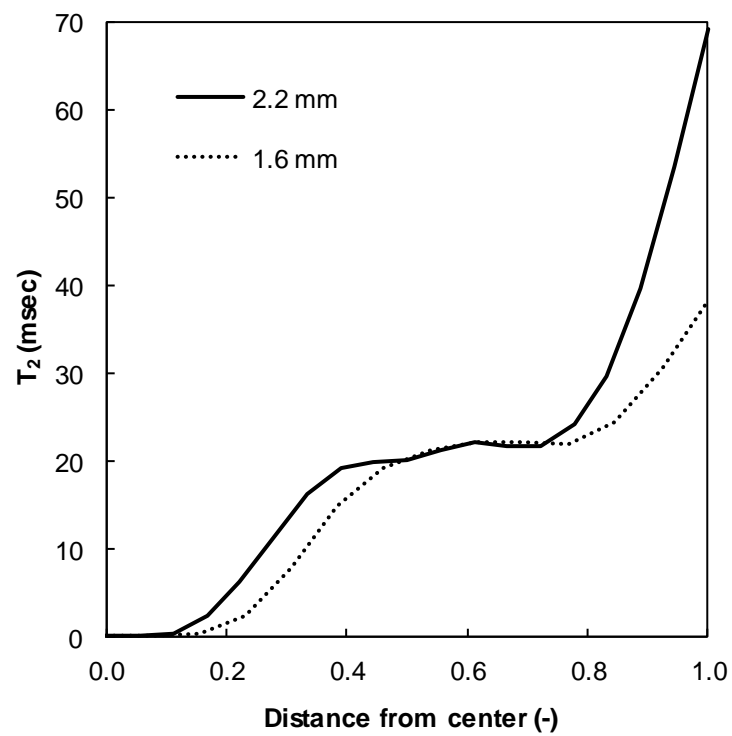


Fig. 2-9 The change of T_2 profiles in 1.6 and 2.2 mm ϕ spaghetti boiled for optimal cooking time.

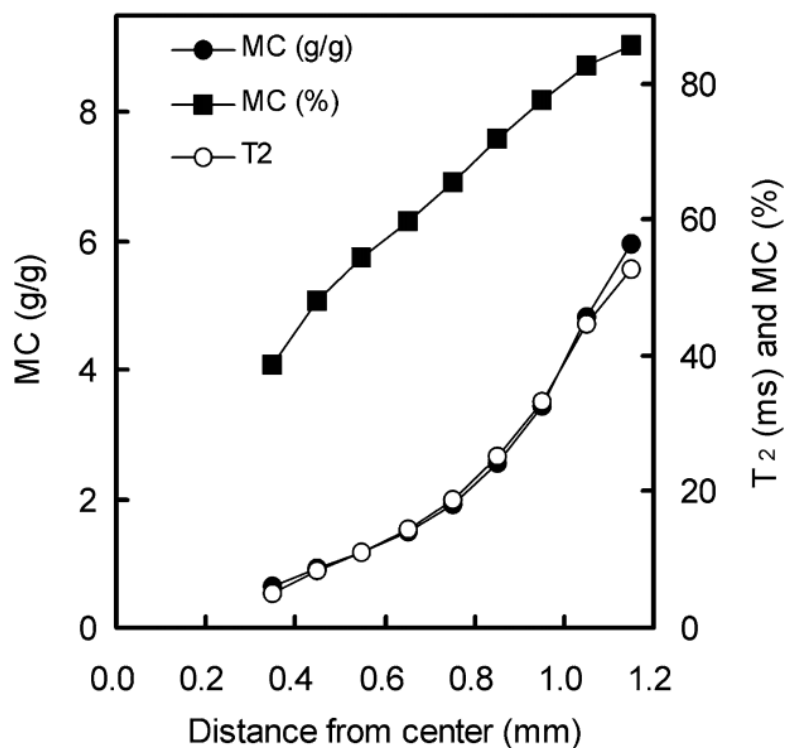


Fig. 2-10 The change of moisture profile and T_2 value distribution in spaghetti during boiling⁶⁾.

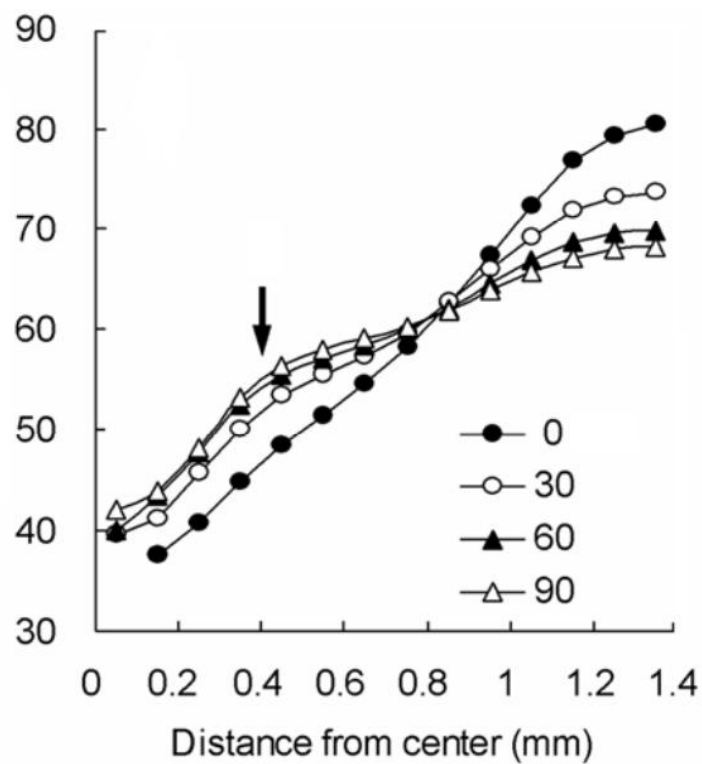


Fig. 2-11 Changes in moisture profiles of dried spaghetti during holding after boiling for 10 min. Holding times: 0, 30, 60 and 90 min⁸⁾.

2.5. 結論

本章では MRI を用いて茹で調理中のスパゲティ内部の水分分布を測定した。そのために、標準糊化試料を作製し T_2 及び含水率を測定することで、 T_2 と含水率が良好な相関関係にあることがわかった。

この相関関係を用いて茹で調理試料の T_2 分布を水分分布に変換したところ、スパゲティ内部の水分分布は約 1.5 kg-water/kg-solid で含水率一定の領域が存在し、この領域の内外で含水率勾配が存在する、階段状の水分分布を示すことがわかった。茹で時間の経過に伴って各領域の占める割合が変化することから、デンプンの状態が水分移動に影響を及ぼし、三段階の水分移動パターンを作り出していると考えられる。

2.6. 記号説明

- I_0 : ^1H intensity with echo time τ_0 (-)
- I_i : ^1H intensity with echo time τ_i (-)
- T_1 : Spin-lattice relaxation time (msec)
- T_2 : Proton transverse relaxation time (msec)
- TE: Echo time (msec)
- TR: Repetition time (msec)
- W_c : Water content (kg-water/kg-solid)

2.7. 本章引用文献

- 1) ファーラー・ベッカー. (1971). 『パルスおよびフーリエ変換 NMR—理論および方法への入門—』. 吉岡書店.
- 2) Callaghan, P. T., (1991). *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*, Oxford, Oxford University Press.
- 3) 巨瀬勝美. (2004). 『コンパクト NMR』. 共立出版.
- 4) T. D. W. クラリッジ. (2004). 『有機化学のための高分解能 NMR テクニック』. 講談社.
- 5) 入江謙太郎, (2003). 冷凍麺の食感に関する研究-MRI によるパスタのテクスチャー測定-. でん粉質食品の冷凍・加工技術, 57-61.
- 6) Horigane, A. K., Kawabuchi, M., Uchijima, S., and Yoshida, M., (2009). Effects of seasonings on physical properties and MRI T_2 map of cooked spaghetti. *Food Res. Int.*, 42 (1), 41-50.
- 7) 長尾慶子, 藤井彩香, (2005). デンプン粒~水系の糊化にともなう状態変化の微視的および巨視的観察~. *日本調理科学会誌*, 38 (1), 45-50.
- 8) Horigane, A. K., Naito, S., Kurimoto, M., Irie, K., Yamada, M., Motoi, H., and Yoshida, M., (2006). Moisture distribution and diffusion in cooked spaghetti studied by NMR imaging and diffusion model. *Cereal Chem.*, 83 (3), 235-242.

- 9) Fukuoka, M., Mihori, T., and Watanabe, H., (2000). MRI observation and mathematical model simulation of water migration in wheat flour dough during boiling. *J. Food Sci.*, 65 (8), 1343-1348.
- 10) 児島雅博, 外川達秋, 村瀬誠, 戸谷精一, 杉本勝之, (1995). 麺の組織構造と物性に及ぼす加水量及び食塩量の影響. *日本食品科学工学会誌*, 42 (11), 899-906.

第3章 茹で調理過程における麺内部のデンプンの状態

3.1. はじめに

第2章ではスパゲティ内での水分移動は三段階のパターンにわかれており、特異的な水分移動が生じることがわかった。また、第1章述べたとおり、デンプンは吸水と加熱に伴って、糊化及び分散した状態となる。茹で調理中のスパゲティ内では、水の供給に伴って糊化及び分散が進行するため、様々な状態のデンプンが同心円状に分布し、水分移動に影響を与えていると考えられる。そこで、本章では、麺内部の糊化度の分布を評価でき、視覚的にも理解しやすい方法である、顕微鏡法を用いて、麺内部のデンプンの分布を観察した。

第1章で、デンプンの状態は水との加熱に伴って糊化(order→disorder phase transition)の過程を経て、その後、デンプン内の高分子が分散する。糊化したデンプンは複屈折性が消失するため、二つの偏光板が垂直な状態(cross nicole)で顕微鏡観察することで、未糊化と糊化の状態を判別することが可能である。また、高分子が分散している領域はデンプンを構成していたアミロース鎖が短くなっていると考えられる。従って、アミロース鎖の長さによって呈色する色が異なるヨウ素デンプン反応によって、切片を染色し、それを顕微鏡で観察することで、高分子の分散の有無を判別した。

また、以上の二つの顕微鏡観察によって得られた画像から、色の成分($RGB, L^*a^*b^*$)の強度分布を得ることで、麺内部でのデンプンの状態の違いをより明確に確認した。

こうして得られた麺内部のデンプンの状態と、第2章で得られた水分分布を比較することで、デンプンの状態がどのように水分移動に影響を与えているかを考察した。

3.2. デンプンの糊化の検出

デンプンの糊化の検出方法は数多く存在し、溶解度、膨潤度、粘度(粘弾性)、光学的性質や熱的性質等の変化を測定する方法が一般的である。中でも、デンプン粒の形態と辺構造を観察する偏光顕微鏡観察、デンプンミセルの崩壊による吸熱シグナルを検出する熱分析法、デンプン結晶を測定するX線回折がよく用いられる。しかし、これらの性質の変化は必ずしも同時に起こらないため、それぞれの方法で得られるパラメータは一致しないことが多い¹⁾。以下では、本研究で糊化の検出に使用した、偏光顕微鏡法とDSC法による検出とその原理について記す。

・ 偏光顕微鏡法

偏光顕微鏡はFig. 3-1のような構造をしている。光学的異方性を示す薄片が光を透過すると、二つの屈折光が現れる(複屈折性)。偏光顕微鏡の二つの偏光板(アナライザーとポラライザー)が平行な状態(オープンニコル)で、光学的異方性示す薄片を間に入れると、普段目にしている

ような画像が得られる。一方、二つの偏光板が垂直な状態(クロスニコル)で光を観察すると、複屈折性を有している部分だけが輝いて見える²⁾。デンプンは結晶構造を持ち、光学的異方体であるため、偏光下で観察すると複屈折性があり、粒の形成中心で交差した偏光十字(Fig. 3-2)が見られる³⁾。この検出方法は、他の検出法と比べ、視覚的に理解しやすく、視野内での糊化分布が確認できる一方、糊化の程度が理解し難く、糊化度の定量には適さない。

・ 熱分析法(DSC 法)

デンプンの糊化は吸熱過程であり、一種の相転移現象として古くから熱分析法を用いた研究がされている。この方法は、微量の試料(10 mg 以下)で測定でき、再現性も高いため、多くのデンプンに関する研究で用いられている。デンプン試料と対照物質を炉体内に設置し、炉体の温度を連続的に変えていく。対照物質は雰囲気温度に追従して温度が変化するのに対し、デンプン試料は吸熱過程にあるため、試料温度は雰囲気温度に追従するのではなく、糊化進行途上にある間は、遅れを伴って温度変化する²⁾。Fig. 3-3 はデンプンの DSC 曲線の一例であり、この曲線から糊化開始温度、糊化ピーク温度、糊化終了温度を得られ、この3点を結んだ三角形の面積を糊化過剰熱容量という⁴⁾。糊化過程にあるデンプンは糊化過剰熱容量が小さくなり、完全に糊化したデンプンは吸熱ピークが見られないため、この糊化過剰熱容量の大きさを比較することで糊化度の定量が可能である。このような吸熱反応を示す理由は、生デンプンと糊化デンプンとで、水分子との相互作用も含めてミセルの状態が大きく異なることにある。それに対応してそれぞれのエンタルピーレベルも異なり、両者の差が糊化のエンタルピー変化となる⁵⁾。この検出法は、糊化度の定量が行えることもあり、広く使われている検出法だが、試料内部にバラつきがあるものや、試料が大きいものには適さない。

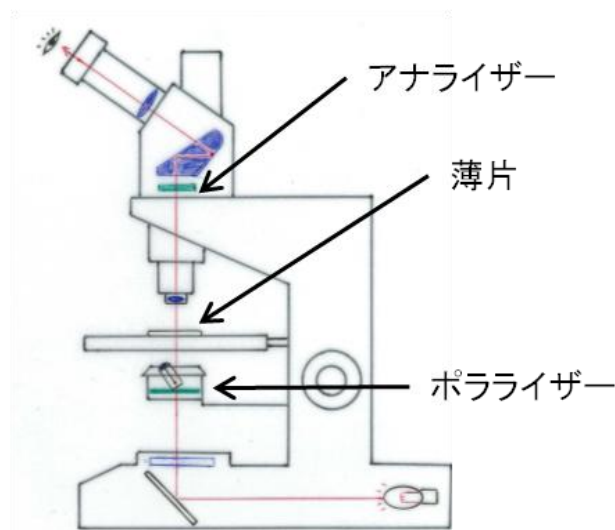


Fig. 3-1 Structure of a polarized microscope.

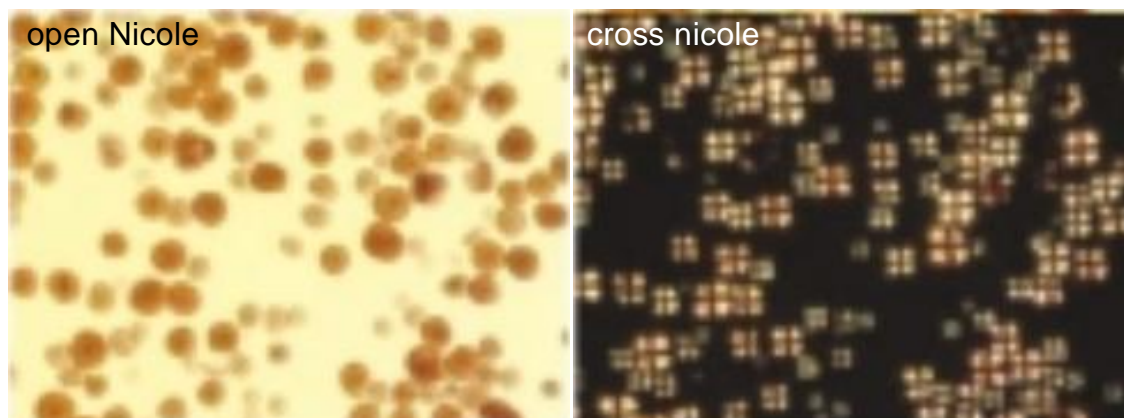


Fig. 3-2 Polarized light microscopy of the starches³⁾.

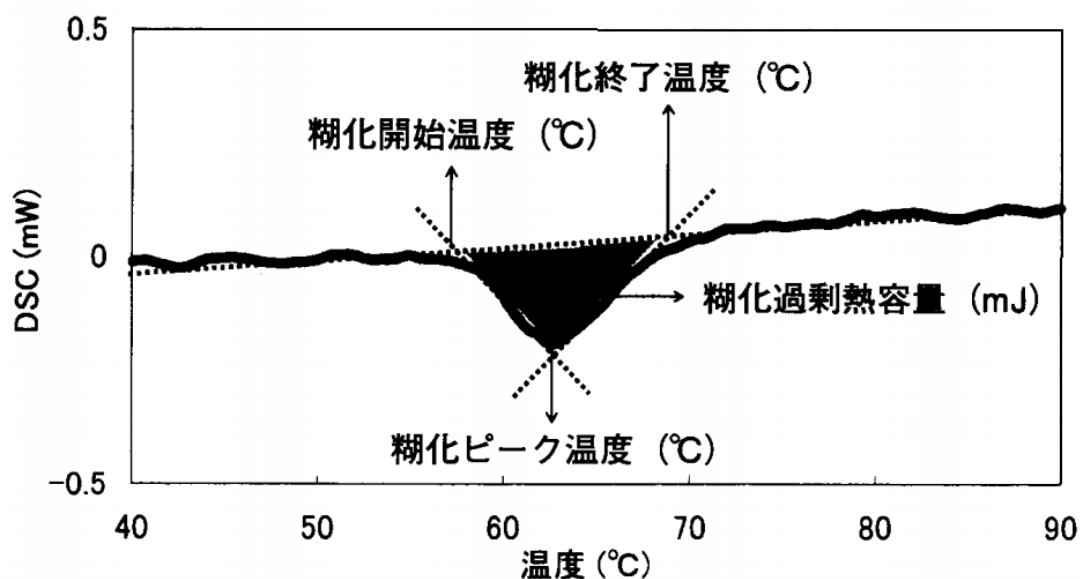


Fig. 3-3 An example of DSC curve⁴⁾.

3.3. ヨウ素デンプン反応

ヨウ素デンプン反応によって染色した色から、アミロースを評価した研究は、1943 年から行われている¹⁾。それ以降、ヨウ素デンプン反応の色によるアミロースの定量は発展を遂げ、様々な活用がされてきた。

ヨウ素は水に非常に溶けにくい物質である。そのため、ヨウ化カリウム水溶液内に三ヨウ化物イオン(I_3^-)となって溶解し、ヨウ素ヨウ化カリウム溶液(以下、ヨウ素溶液)となる((3-1)式)。ヨウ素デンプン反応を行う際は、一般的にこのヨウ素溶液を使用するため⁷⁾、本研究でもヨウ素溶液を用いて実験を行う。



ヨウ素デンプン反応は、デンプンを構成しているアミロースと I_3^- が反応することで起こる。ヨウ素溶液の中にデンプン、あるいはアミロースが含まれる物質を入れると、アミロースのらせん構造の中に I_3^- が入り込み、呈色反応が生じる (Fig. 3-4)⁸⁾。アミロースを構成している D-グルコースは 6 残基ごとにらせんが 1 回転しているため⁹⁾、アミロース鎖が長いほど I_3^- が多く取り込まれ、濃い青紫色に呈色される。アミロース鎖が短い部分や、アミロペクチンの領域などは、直鎖が短いため、ヨウ素溶液の色であるオレンジ色から黄色となる⁸⁾。

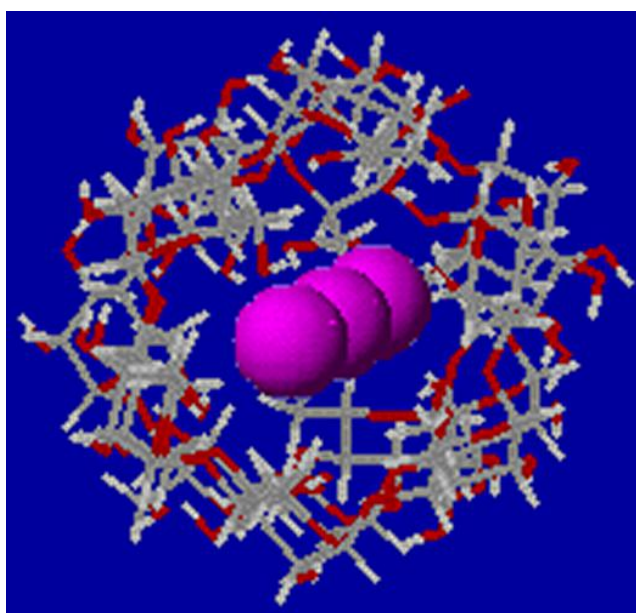


Fig. 3-4 A schematic image of the I_3^- slides into amylose coil⁸⁾.

3.4. 実験方法

3.4.1. 試料調整

茹で時間 5, 10, 17 及び 20 分の茹で調理試料及び均一系試料を実験に用いた。茹で調理試料の作製方法は 2.3.1 と同様である。均一系試料の作製には 2.2 mm ϕ 乾燥スパゲティ (ブルー 2.2, マ・マーマカロニ (株)) を約 60 mm の長さに揃えたものを使用した。成形したスパゲティを 0.6% 食塩水の入った 15 mm ϕ 試験管内に入れ、20.0, 55.0, 57.5, 60.0, 62.5, 65.0, 67.5, 70.0, 75.0, 80.0 及び 85.0 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温水槽内にて、内部の含水率が均一になるまで放置した。こうして作製した試料を均一系試料とした。

3.4.2. 切片の作製

縦約 25 mm×横約 10 mm×高さ約 20 mm のアルミホイル筒内に約 15 mm の高さまで OCT compound(サクラファインテック(株))を入れた。その中に、試料の軸方向の中心部約 20 mm を投入し、-30°C に設定したショックフリーザー内で約 15 分間急速凍結した。その後、-20°C に設定したクライオスタット(CM1500, Leica Microsystems)を用いて、10 μm の厚さに薄切りし、スライドガラスに貼り付けることで、試料の軸方向に対して垂直断面の切片を作製した。

3.4.3. 染色

Cunin ら¹⁰⁾の染色方法を参考に、ヨウ素溶液による染色を行った。0.05 mol/L ヨウ素溶液(和光純薬工業(株))を 1.0×10^{-3} mol/L に調製したヨウ素溶液 200 mL 内に、作製した切片の付いたスライドガラスを投入した。3 分間浸漬後スライドガラスを取り出し、蒸留水で水洗した後、充分に乾燥させた。これらの処理はすべて室温にて行った。

3.4.4. 観察

二種類の方法を用いて観察を行った。光学顕微鏡(BX50F4, オリンパス(株))を用いて観察し、顕微鏡用デジタルカメラ(Digital sight DS-5M, (株)ニコン)で撮影を行った。

染色処理を施していない切片を 2 枚の偏光板の間に入れ、クロスニコルで観察することで、糊化の有無を確認した。20 倍の接眼レンズと 2 倍の対物レンズで観察を行い、デジタルカメラのシャッター速度は 0.5 秒で撮影を行った。

また、染色した切片をオープンニコルで観察することで、高分子の分散の有無を確認した。20 倍の接眼レンズと 2 倍の対物レンズ、シャッター速度 1/250 秒及び、20 倍の接眼レンズと 10 倍の対物レンズ、シャッター速度 1/40 秒の二つの条件で撮影を行った。

3.4.5. DSC 測定及び含水率測定

均一系試料は内部の含水率及びデンプンの状態が場所によらず一定である。従って DSC 測定を行うことが可能である。そこで、20.0, 55.0, 57.5, 60.0, 62.5, 65.0, 70.0, 75.0, 80.0 及び 85.0°C 均一系試料を耐熱性ステンレス容器(Pkg1000, PerkinElmer Inc.)に充填し DSC 装置(Pyris 1, PerkinElmer Inc.)を用いて 30-100°C の範囲を昇温速度 5°C/min で DSC 測定を行った。20.0°C で吸水した均一系試料の比エンタルピー ΔH_0 及び各均一系試料における比エンタルピー ΔH_n より、(3-2)式を用いて糊化度を算出した。

$$\text{Degree of gelatinization} = 1 - \Delta H_n / \Delta H_0 \quad (3-2)$$

3.5. 結果及び考察

3.5.1. 茹で調理試料(クロスニコル)

茹で時間 5, 10, 17 及び 20 分における茹で調理試料の切片をクロスニコルで撮影した顕微鏡画像を Fig. 3-5 に示した. 未糊化のデンプンは複屈折性を有しているため, 偏光下で観察することで輝度が高く見える. Fig. 3-5 を見ると, すべての茹で時間において, 麺の表面側の方が輝度が低いため, 麺の表面から内部に向かって糊化が進行しているのがわかる. 輝度が高い領域と低い領域の間では輝度のグラデーションが見られるが, これは糊化過程の領域であり, 糊化過程にある領域はごく僅かな範囲だということが確認できる. また, 茹で時間の進行につれて輝度の低領域が内部に向かって広がっており, 糊化の進行度を知ることができる. 試料の推奨茹で時間とされている茹で時間 17 分の画像を見ると, 中心付近に輝度が高い領域が存在しており, 糊化していない領域が残っていることがわかった. オーバークッキングである茹で時間 20 分の画像では, 中心付近は他の茹で時間と比べると輝度が低いものの, 周囲よりも輝度は高く, 完全に糊化していないということが示唆された.

ここで, Fig. 3-5 の画像から輝度の分布を数値化するために, RGB 表色系及び $L^*a^*b^*$ 表色系にて色の成分を抽出し比較することとした. 顕微鏡用デジタルカメラで撮影された画像は BMP(Windows bitmap)のファイル形式で出力される. これを画像解析ソフト PopImaging 4.0 を用いて sRGB を取得した. この sRGB を第 1 章の(1-5)式から(1-9)式に従い, RGB 及び $L^*a^*b^*$ に変換した.

変換して得られた茹で時間 17 分での, 麺内部の RGB の分布を Fig. 3-6 に, $L^*a^*b^*$ の分布を Fig. 3-7 に示した. Fig. 3-6 を見ると, RGB どの要素に関しても, 中心からの距離 0.5 mm よりも外側では 0 付近で一定の値を示し, 0.5 mm 付近から中心に向かって値が大きくなっており, 中心部で最大値となった. この結果は, 視覚による色の判別と同様な結果を示しており, RGB を用いることで, 輝度を数値化できたことを表している. 色ごとの比較を行うと, R, G, B の順に高くなっているものの, 形状はほぼ同じであった. Fig. 3-5 は視覚での判断でも少し青がかった輝度を示しているため, B が最も高い値を示すのは妥当な結果だと言える. 次に, Fig. 3-7 を見ると, L^* は RGB と同様な結果を示した. L^* は明度の指標であるため, RGB のすべての要素を併せ持った挙動を示すのだと考えられる. 緑から赤の色の指標である a^* は表面から中心に向かって赤みが強くなるという結果となった. この色の変化は, Fig. 3-5 を視覚で判別する際には感じ取ることができないが, 数値化することにより, 赤みが強くなるという色の変化を感じ取ることができた. b^* は青から黄の指標であり, 中心に向かって青が強くなる結果となった. この色の変化は視覚でも感じ取ることのできる変化である. 以上の視覚及び表色系での色の数

値化，双方からの比較の結果，Fig. 3-5 の場合は， L^* での色の数値化が，輝度を定量するのに適した指標だと考えられる．そこで，各茹で時間における L^* の分布を Fig. 3-8 に示した．

茹で時間 5 分の中心付近はクラックがあるため， L^* の凹凸が見られるが， L^*45-50 で中心付近が一定だと考えられる．全体を見ると，茹での進行に伴って L^* の高い領域が少なくなっているのが確認でき， L^* の最大値が茹での進行に伴って低下し， L^* のグラデーションが見られる領域も，内側にシフトしていくことから，糊化の進行の様子がわかった．特に，茹で時間 17 分の中心部は，視覚では 5, 10 分のものと輝度が変わらないように見られるが，数値化したことにより，約半分まで輝度が低下し，糊化が進行しているのが確認できた．全体的に，視覚での色の判断と同様な輝度の変化を示しており，数値化することにより，視覚での判断では判別することのできないところまで比較できる．従って， L^* の分布は，糊化度分布を確認するのに適した判断材料だといえる．

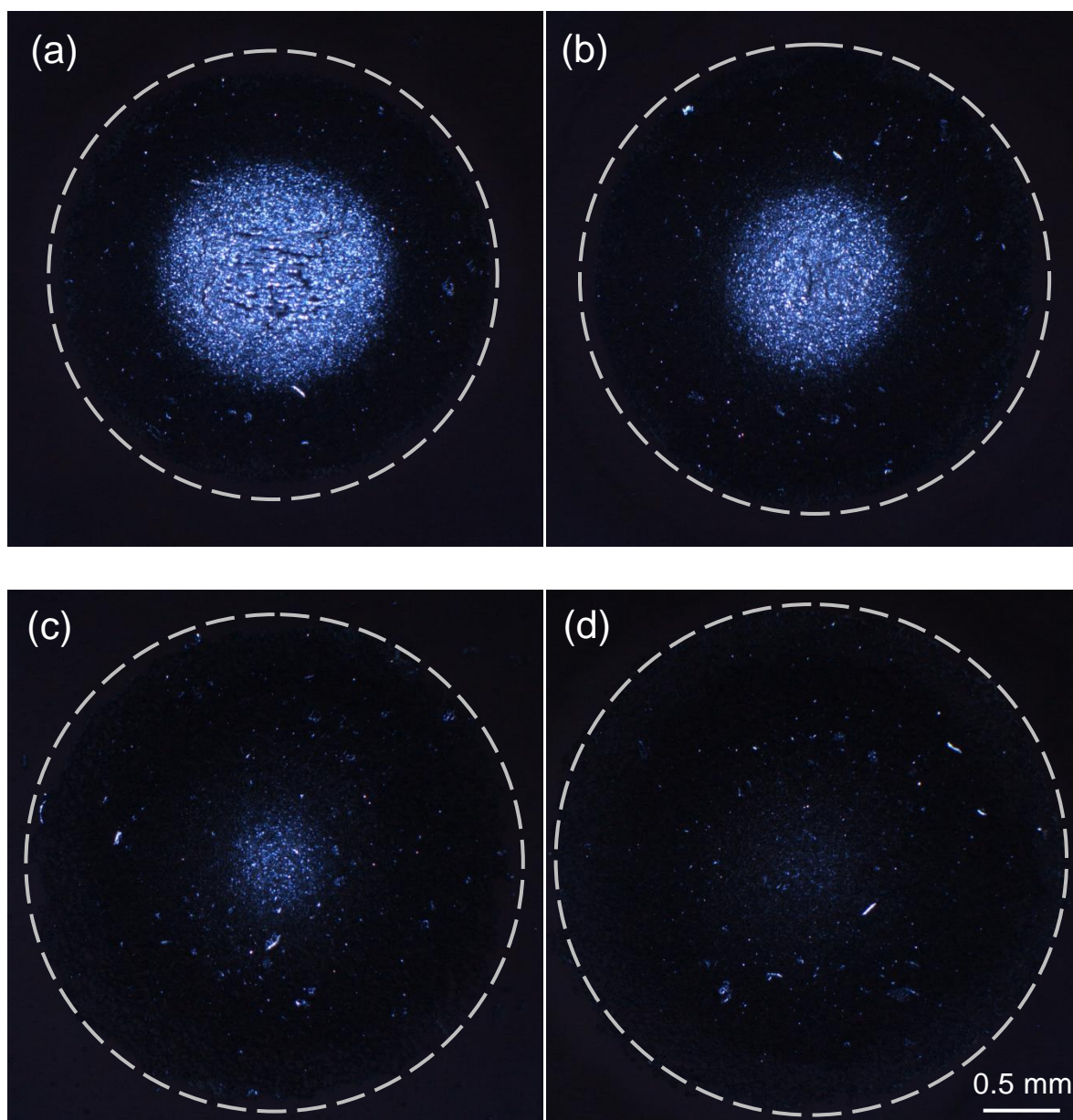


Fig. 3-5 Light micrographs of cross-section of spaghetti observed under polarization. The spaghetti was boiled for (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 17 min; and (d) 20 min.

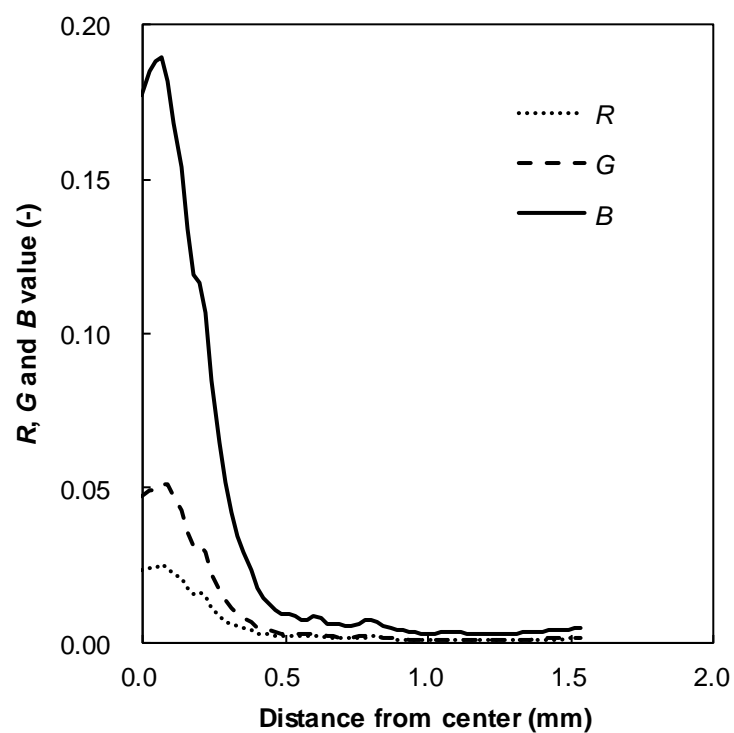


Fig. 3-6 R , G and B value distribution in spaghetti observed under polarization. The spaghetti was boiled for 17 min.

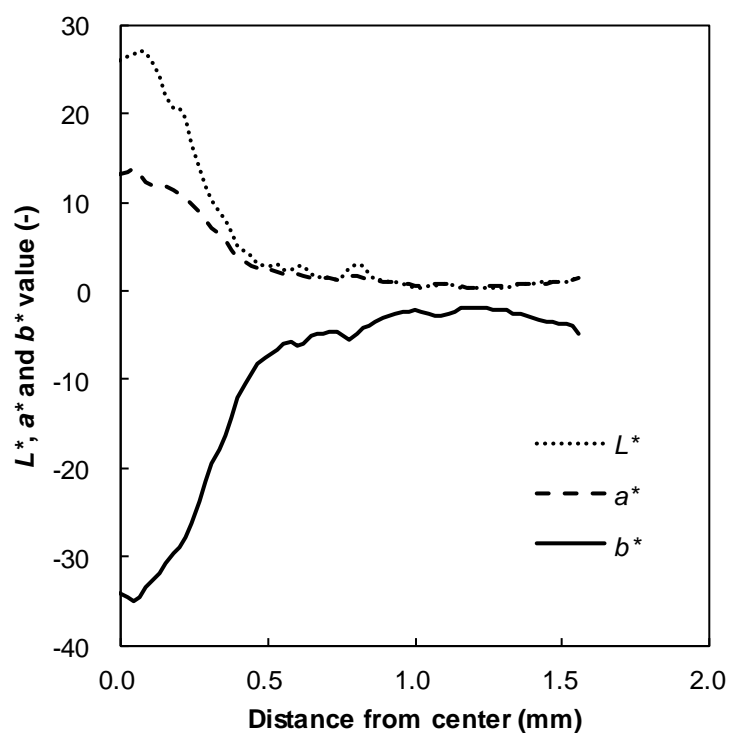


Fig. 3-7 L^* , a^* and b^* distribution in spaghetti observed under polarization. The spaghetti was boiled for 17 min.

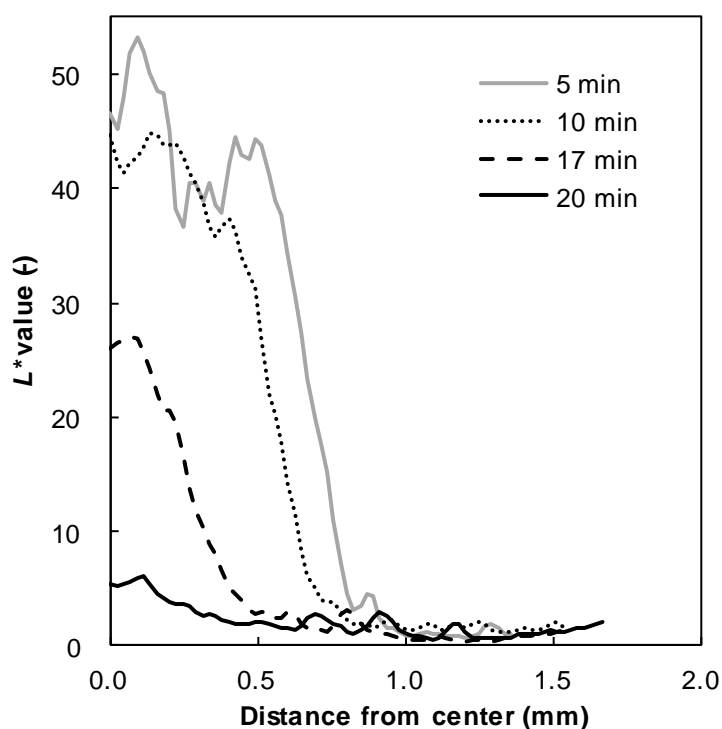


Fig. 3-8 L^* value distribution in spaghetti observed under polarization. The spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

3.5.2. 茹で調理実験(ヨウ素染色)

ヨウ素溶液で染色した茹で調理試料の切片の顕微鏡画像を Fig. 3-9 示した。前述の通り、デンプンをヨウ素溶液と反応させると、アミロースのらせん構造内に I_3^- を取り込み、アミロース鎖の長さに応じ、異なる色に呈色する。分散したアミロースはアミロース鎖が短くなっていると考えられるため、ヨウ素デンプン反応により、分散していないアミロースと異なる色に呈色することが予想される。そこで、Fig. 3-9 を見ると、いずれの茹で時間の試料においても、麺の中心部の方が濃い色となり、表面の方が薄い色に呈色している。特に、最表面部分が薄いピンク色をしているのがわかる。また、中心から中間領域及び、中間領域から表面で、濃い青紫色から薄い青紫色、及び薄い青紫色から薄いピンクへと色のグラデーションが見られた。このことは麺内部のアミロース鎖の長さが変化していることを表している。ここで、茹で時間 17 分の切片の拡大画像(Fig. 3-10)を見る。この画像は上が中心部、下が表面部を表している。これを見ると、中心付近は、デンプン粒の形状が明瞭に見られ、濃い青紫色に呈色しているのが確認できる。中間領域では、デンプン粒が徐々に形状を崩し、デンプン粒の周囲で、高分子が溶出したため、靄がかかったような状態となり、隣接するデンプン粒との境目が不鮮明になっている。また、呈色する色も徐々に薄い紫色へ変化しているのがわかる。表面付近では、デンプ

ン粒の形状を認識することができなくなり、周囲のデンプンとともに連続相となっており、高分子が分散した状態だといえる。色も、薄い紫色からほのかな青色、そして無色、あるいは薄いピンクへと変化しているのがわかる。つまり、Fig. 3-10 の画像より、全体の画像の色の変化は、デンプンの状態が違うことによるものだと示唆された。

茹で時間の違いによる色の変化を Fig. 3-9 から見ると、茹での進行に伴って、表面の薄いピンク色の領域が増加し、内部の濃い青紫色の領域は減少する結果となった。この結果は、茹での進行に伴い、デンプンが糊化したため、アミロース鎖の長い、濃い青紫色に呈色された領域が減少し、高分子の分散に伴い、アミロース鎖の短い、呈色されない領域が増加したためだと考えられる。内部の濃い青紫色の領域のデンプンは、未糊化デンプンの形状を保持しており、未糊化領域を示していると考えられるが、前述したクロスニコル下での顕微鏡観察により、糊化度分布を確認できたため、ここでは糊化に関する記述は割愛する。そこで、高分子の分散度の違いをより詳細に見るため、表面部分の顕微鏡画像を Fig. 3-11 に示した。

Fig. 3-11 を見ると、靄がかかったような領域が、茹での進行に伴って中心へとシフトしていくのが確認できる。この領域よりも中心側ではデンプン粒の形状を確認できるが、この領域よりも表面側ではデンプン粒が確認できず、連続相の状態になっていることから、この靄のかかったような領域から高分子の分散が開始していると考えられる。ここから表面側を分散過程、あるいは分散が終了した領域だとすると、こうした領域が茹での進行に伴って拡大しているのがわかる。また、さらに外側に、無色、あるいは薄いピンク色をした領域がわずかに存在しており、この領域は茹での進行によらず一定の領域を保持している。この領域よりも内部では連続相になりながらもデンプンであったであろうと思われる形状をしているが、この領域では全くそういったことが感じられないことから、完全に高分子が分散してしまったのだと考えられる。また、この領域が茹で時間によらず一定範囲に存在しているのは、茹で溶けが影響していると考えられる。高分子が分散している領域は、構造が脆弱になっている上、水を多量に吸水するため、他のデンプンやグルテンネットワークとの結合が弱いと予想される。さらに、茹でる際には溶媒である水は沸騰下にあるため、常時流れが生じている。このような条件が重なることにより、高分子が分散しても、茹で溶けが生じるため、一定の割合で存在し続けるのだと考えられる。

また、3.5.1 と同様の方法に従い、色の分布を数値化することとした。茹で時間 17 分における RGB の分布を Fig. 3-12 に、 $L^*a^*b^*$ の分布を Fig. 3-13 に示す。Fig. 3-12 を見るとどの色の要素に関しても表面から急激に RGB が低下しているのがわかる。視覚では表面から内部に向かって薄い青から濃い青紫色へと変化しているように見えるため、この結果は妥当な結果といえる。しかし、高分子が分散している領域の変化が明確に示されておらず、高分子の分散の指標には

適していないように思われる。Fig. 3-13を見ると、 L^* はRGBと同様な挙動を示しており、明度の違いを明確に表す結果となった。 a^* は変化が見られず、赤から緑の変化は見られないことがわかる。興味深い結果となったのが b^* の分布で、表面から中心でV字型の色の变化を示した。そして、表面から b^* が低下していく領域というのは、表面から前述の靄がかかっている場所までの領域と一致している。このことから、 b^* を指標とすることで、高分子の分散度の分布を得ることができると考えられる。しかし、 b^* の分布はV字型をしており、表面と内部で b^* が同じ値になる場合がある。これは、 b^* が明度の要素を持っていないことによる。そこで、表面の明るい青と内部の暗い青を判別するため、 L^* と b^* 、二つの要素により高分子の分散度の分布を数値化することとする。

Fig. 3-14 及び Fig. 3-15 に、各茹で時間における L^* 及び b^* の分布を示す。茹で時間5分の L^* の分布で内部の L^* が高くなっているのは、中心付近が染色の際に脱落してしまったことによるため、ここは無視して考える。Fig. 3-14を見ると、最表面が最も L^* が高く、内部に向かって急激に L^* が低下し、中心から1 mm 付近から一定の L^* となる結果が得られた。茹で時間による差は見られず、全体的に、表面は L^* が高く、内部に向かって L^* が低下するという挙動を示した。Fig. 3-15を見ると、全ての茹で時間でV字型の挙動を示すが、中心付近の b^* が、茹での進行に従って低下するという結果が得られた。これは、糊化の進行により、アミロース鎖が短くなったため、濃い青紫から、薄い青紫色へと変化したのだと考えられる。表層部に目を移すと、茹での進行に伴って、表面から b^* が低下する勾配が、緩やかになっているのがわかる。茹で時間5分ではこの勾配が非常に急で、高分子の分散過程がわずかしかな存在しないことが伺える。この勾配が緩やかになるということは、高分子の分散過程の領域が広がり、なおかつ分散完了までの時間も長くなることを示している。これは、高分子が分散した領域は、水分保持能力が増大するためだと考えられる。茹で時間が短ければ、高分子が分散している領域が少ないため、高分子が分散している領域が水を保持しようとする力が小さい。そのため、内部へと水が供給されやすく、高分子の分散にかかる時間が短い。しかし、茹で時間が長いと、高分子が分散している領域が多いため、高分子が分散している領域が水を保持しようとする力が大きい。従って、その領域が水を保持して、内部へと水を供給しづらくなるため、高分子の分散にかかる時間が長くなるのだと考えられる。

以上のように、ヨウ素染色画像から L^* 及び b^* の分布を得ることで、高分子の分散の分布を知ることができた。また、こうして数値化することにより、画像の比較ではわからない、高分子の分散速度について考察することができた。従って、 L^* 及び b^* の分布は輝度の分布は、高分子の分散分布を確認するのに適した判断材料だといえる。

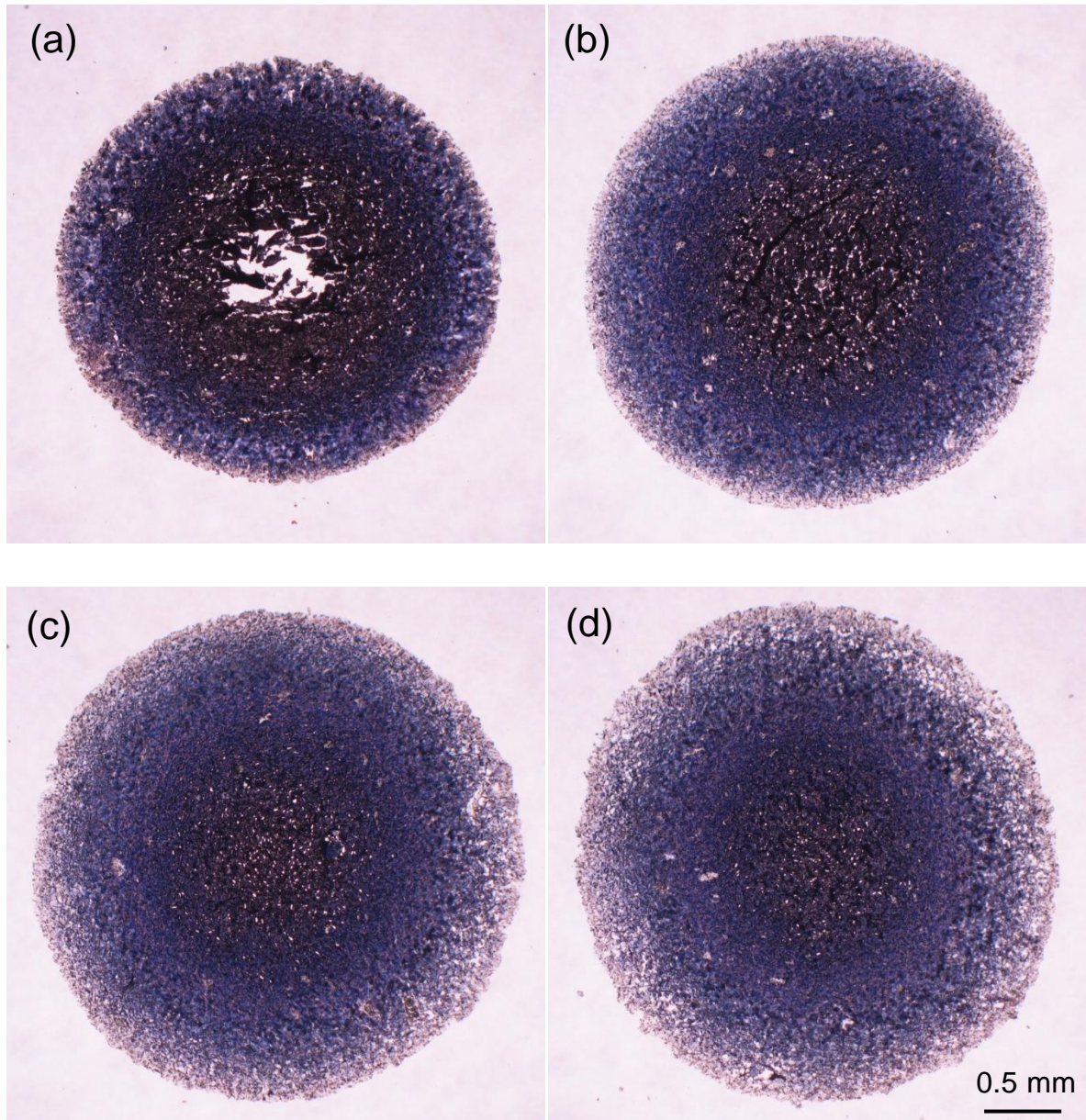


Fig. 3-9 Light micrographs of cross-section of spaghetti dyed by iodine solution. The spaghetti was boiled for (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 17 min; and (d) 20 min.

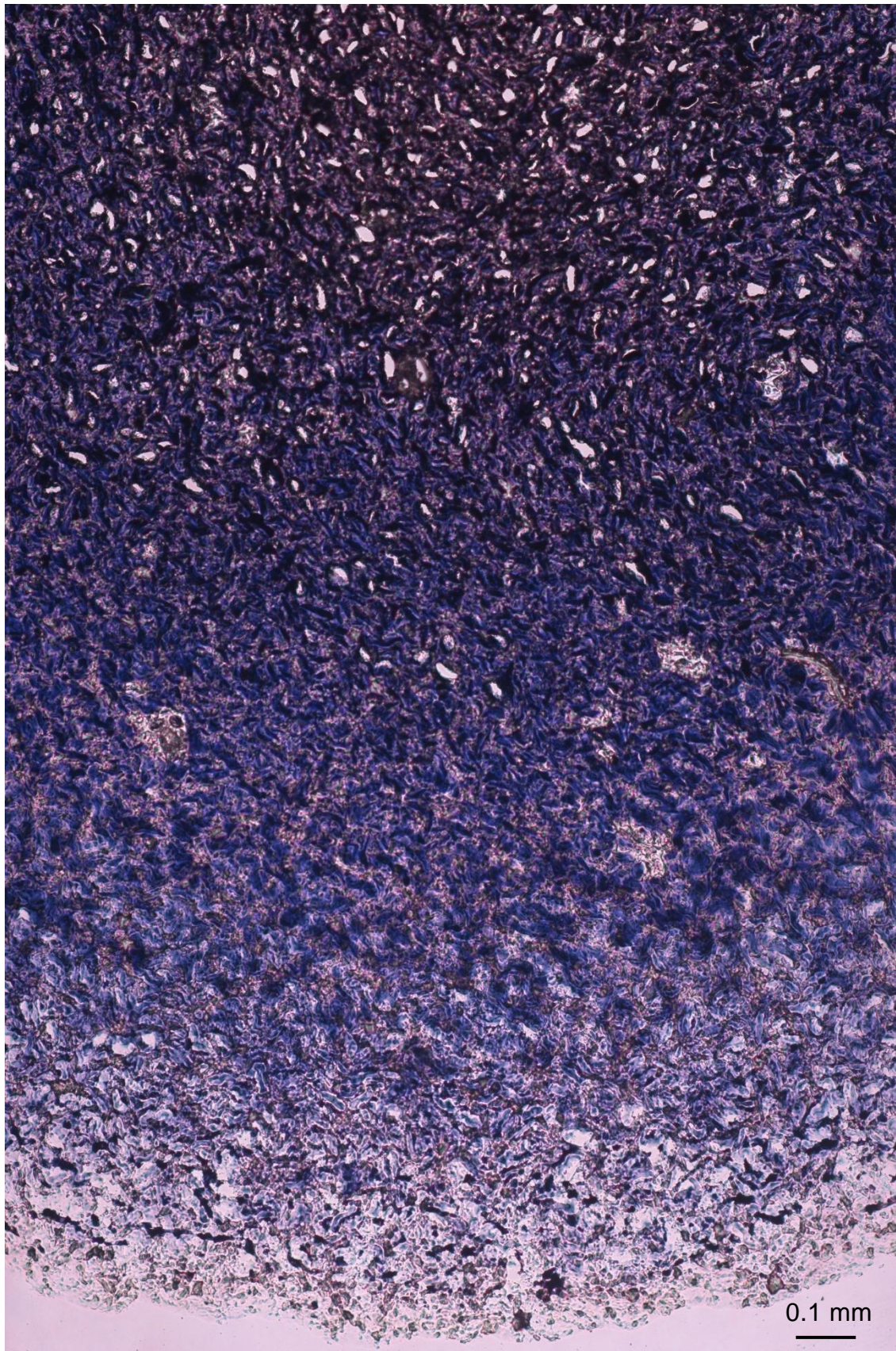
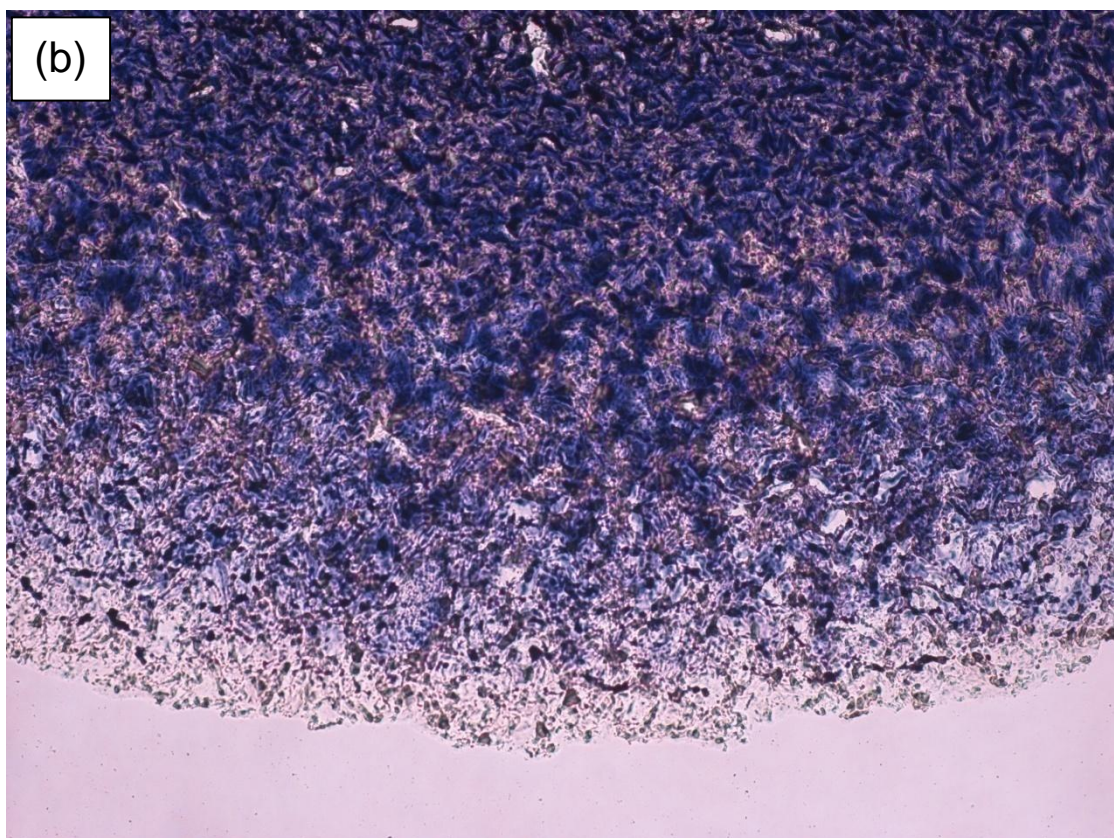
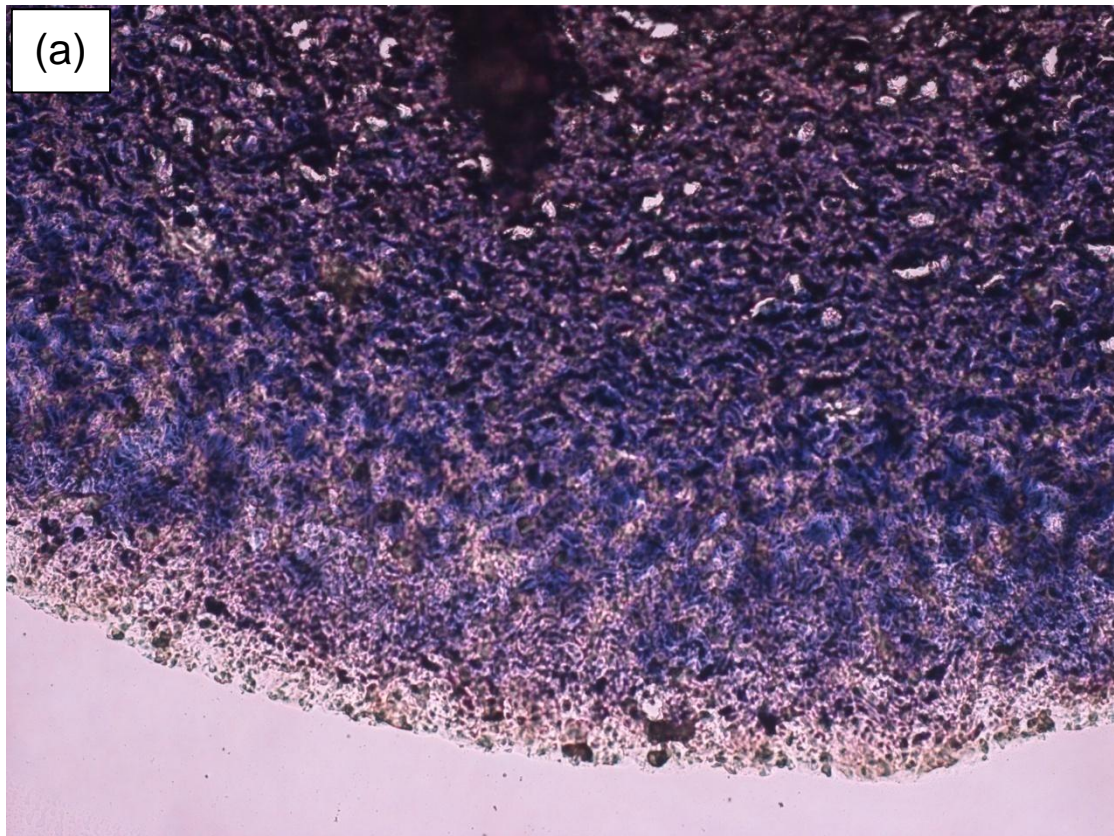


Fig. 3-10 Light micrographs of cross-section of spaghetti dye by iodine solution. The spaghetti was boiled for 17 min.



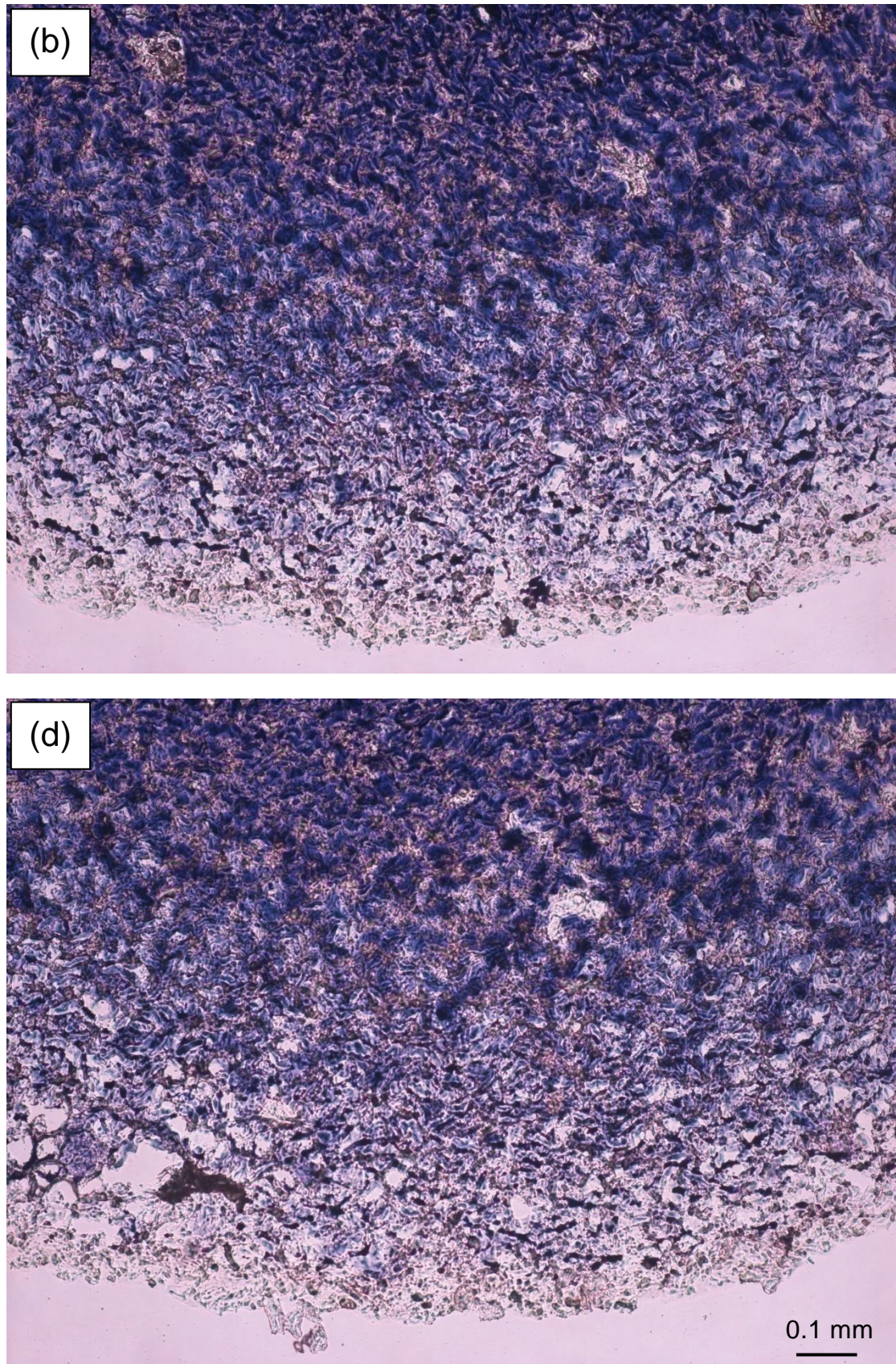


Fig. 3-11 Light micrographs of cross-section (outer layer) of spaghetti dyed by iodine solution. The spaghetti was boiled for (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 17 min; and (d) 20 min.

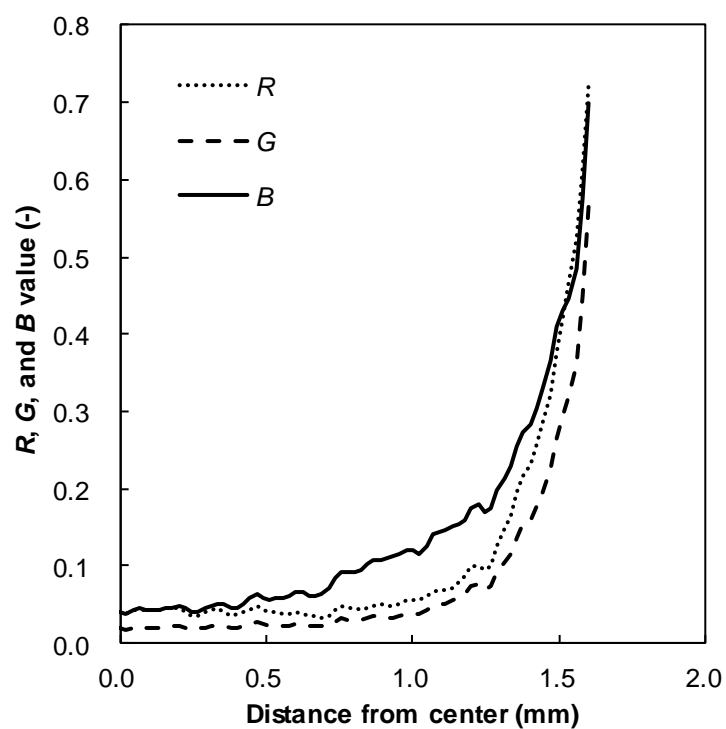


Fig. 3-12 Comparison of R , G and B distribution of spaghetti dyed by iodine solution boiled for 17 min.

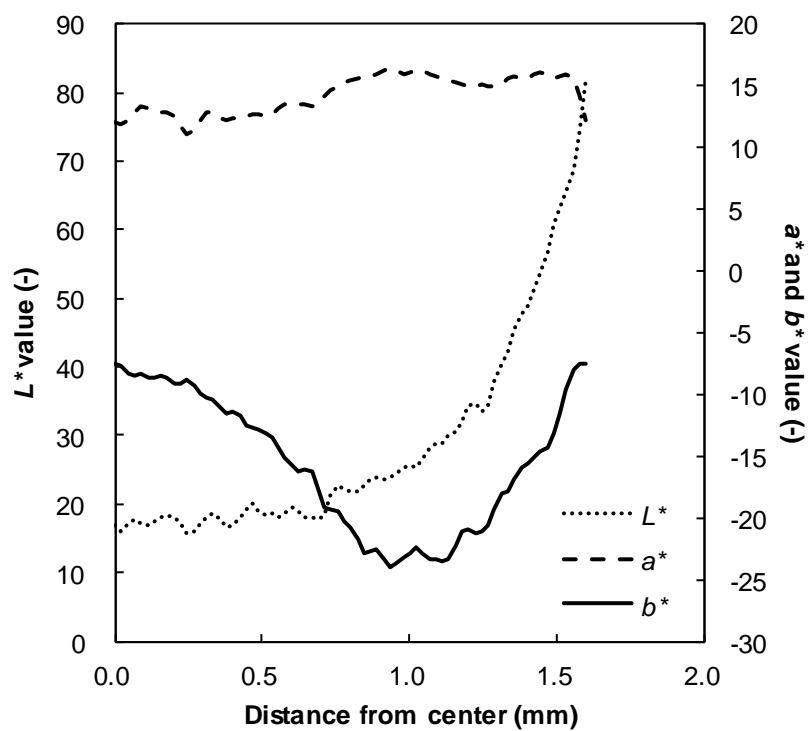


Fig. 3-13 Comparison of L^* , a^* and b^* distribution of spaghetti dyed by iodine solution boiled for 17 min.

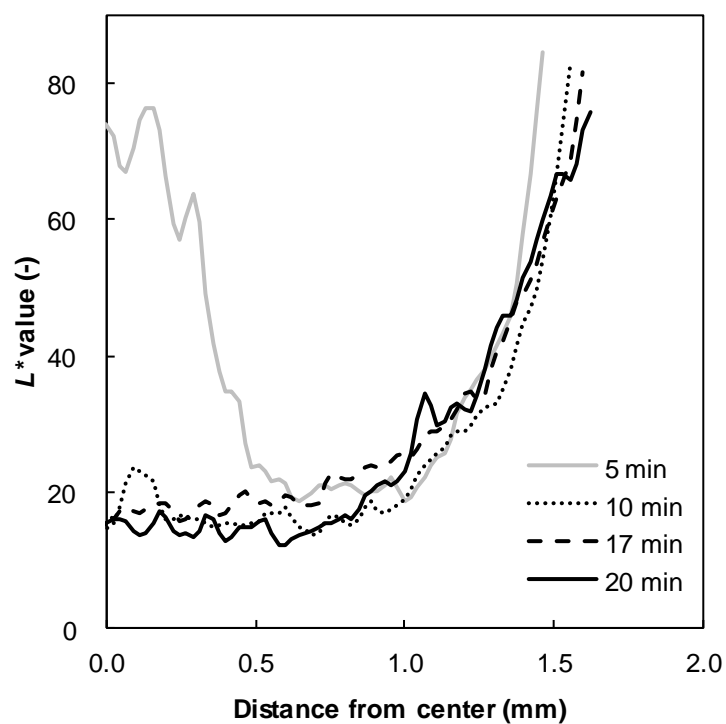


Fig. 3-14 L^* distribution of spaghetti dyed by iodine solution. This spaghetti was boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

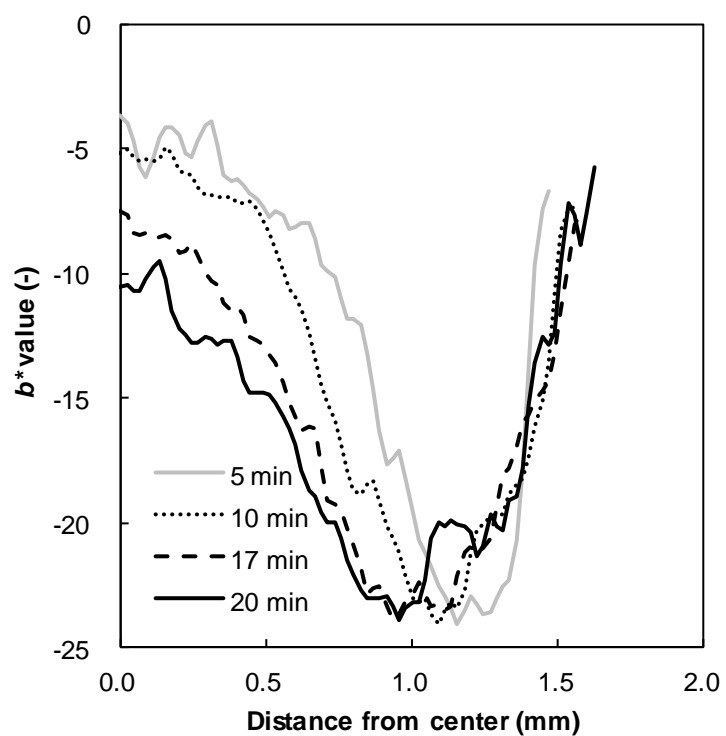


Fig. 3-15 b^* distribution of spaghetti dyed by iodine solution. This spaghetti was boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

3.5.3. 均一系試料

各吸水処理温度における DSC 測定によって得られた、比エンタルピー及び糊化度を Table 3-1 に示す。吸水処理温度を変化させることで、糊化度の異なる均一系試料を作製することができた。吸水処理温度 75.0°C 以上の均一系試料に関しては、吸熱ピークが得られなかったため、糊化が完了した試料である。ここで、クロスニコル下で観察した切片の輝度と糊化度との相関を調べるため、均一系試料の偏光顕微鏡画像を Fig. 3-16 に示す。吸水処理温度によらず、内部の輝度が一定であり、デンプンの状態が均一な試料を作製することができた。また、吸水処理温度の上昇に伴って、輝度が低下しており、吸水処理温度 70.0°C 以降、輝度が低く、複屈折性が確認できない。DSC の結果と比べると、70.0°C では、わずかに糊化完了には至っておらず、複屈折性が完全に消失しても、デンプンが完全には糊化していないことが示唆される結果となった。

ここで、均一系試料の偏光顕微鏡画像の L^* の平均値を Fig. 3-17 に示す。ただし、均一系試料作製の際、糊化と吸水により試料が膨潤し、デンプン粒間にクラックが生じている。このクラックの色を除くため、糊化が完了していると思われる 80.0°C で吸水処理した均一系試料の偏光顕微鏡画像の最大値である L^* が 5 以下をクラックとみなした。クラックの色を取り除いた L^* の平均値を Fig. 3-17 に示している。Fig. 3-17 を見ると、吸水処理温度の上昇、つまり糊化度の増加につれて、輝度が低下するという結果が得られた。この結果から、 L^* と糊化度の関係を導き出したのが Fig. 3-18 である。糊化の初期段階で L^* が急激に低下し、糊化過程の中盤以降、緩やかに L^* が低下するという結果が得られた。また、両者の関係を二つの関数((3-3)式, (3-4)式)で表記することができた。

$$X_g = -0.0047 L^* + 0.2762 \quad \text{at } L^* \geq 43.2 \quad (3-3)$$

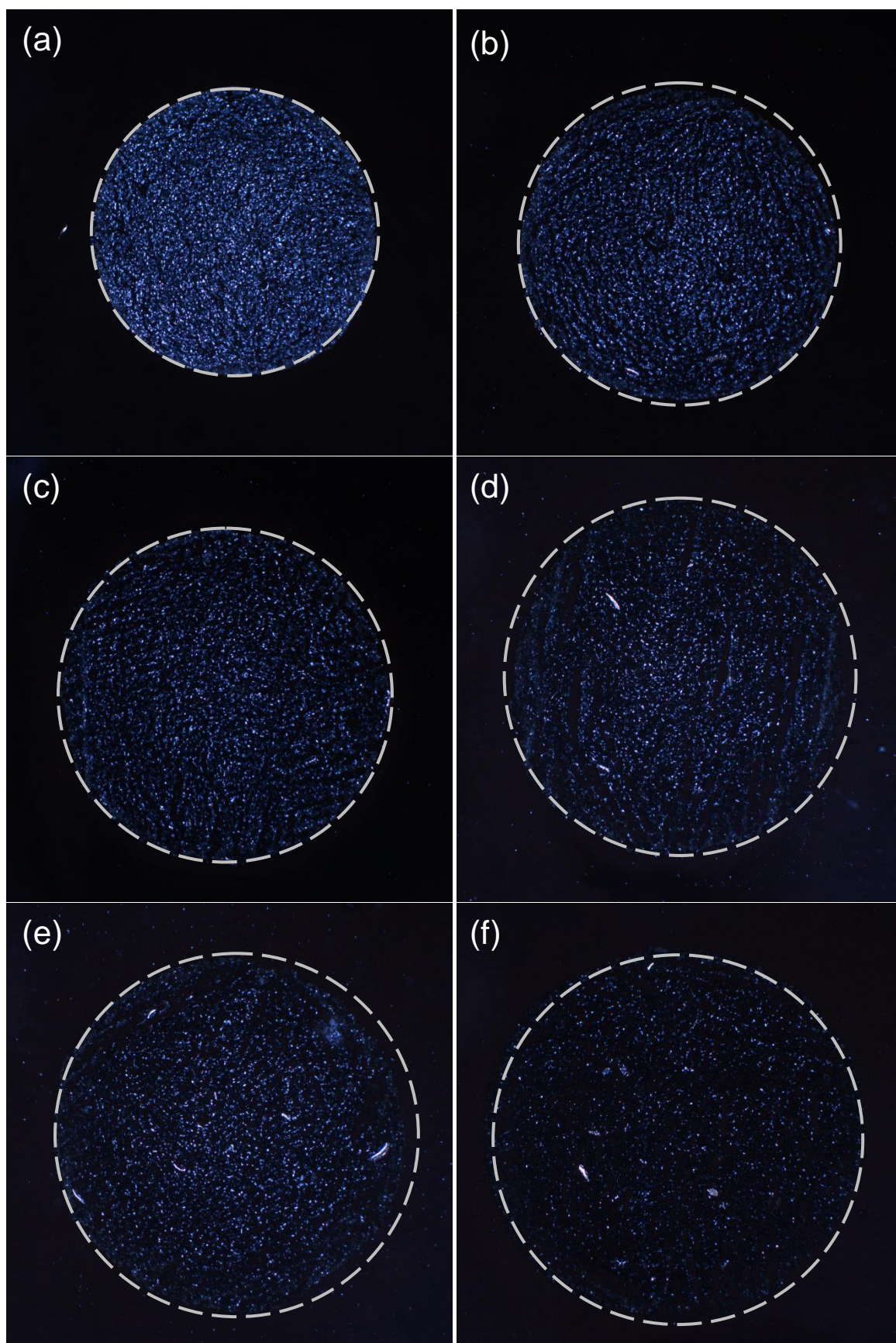
$$X_g = -0.0005 L^{*2} + 0.0038 L^* + 1 \quad \text{at } L^* < 43.2 \quad (3-4)$$

この両者の関係を用いて、Fig. 3-8 からスパゲティ内の糊化度分布を得ることとした。その結果が Fig. 3-19 である。茹で時間 20 分を見ると、 L^* の分布では中心部は周囲と比べ、輝度が高かったが、糊化度に変換すると、この違いは、非常にわずかであり、麺内部まで糊化していることがわかった。茹で時間 17 分においては、未糊化の領域は残っておらず、大半が糊化完了後のデンプンだと確認できた。全体を見ると、デンプンの状態を未糊化の領域、糊化過程にある領域及び糊化完了している領域と、明瞭にわけることができた。

これまでの糊化の検出において、一部分を定量的に、あるいは、全体の分布を定性的に検出する方法は存在していた。しかし、DSC 測定と偏光顕微鏡による観察、二つの糊化の検出方法を組み合わせることにより、系内のデンプンの分布を定量的に示すことが可能となった。

Table 3-1 The measurement results of ΔH_n and degree of gelatinization.

Temperature (°C)	ΔH_n (J g ⁻¹)	Degree of gelatinization (%)
20.0	607	0.00
55.0	585	3.61
57.5	559	7.91
60.0	444	26.9
62.5	288	52.5
65.0	105	82.7
70.0	132	78.3
75.0	—	100
80.0	—	100
85.0	—	100



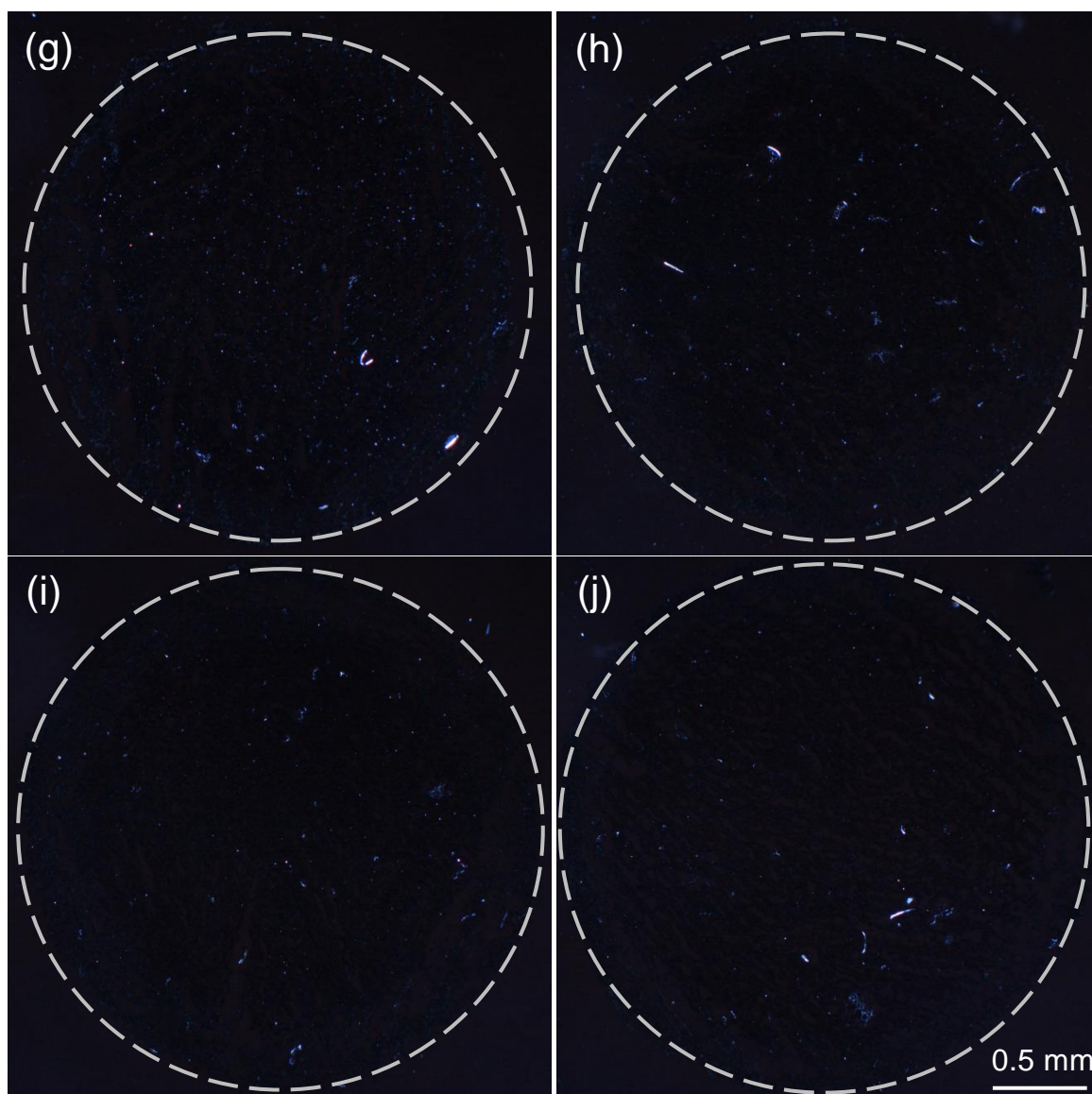


Fig. 3-16 Light micrographs of cross-section of spaghetti observed under polarization. The spaghetti was soaked in water for (a) 20.0; (b) 55.0; (c) 57.5; (d) 60.0; (e) 62.5; (f) 65.0; (g) 67.5; (h) 70.0; (i) 75.0; and (j) 80.0°C water.

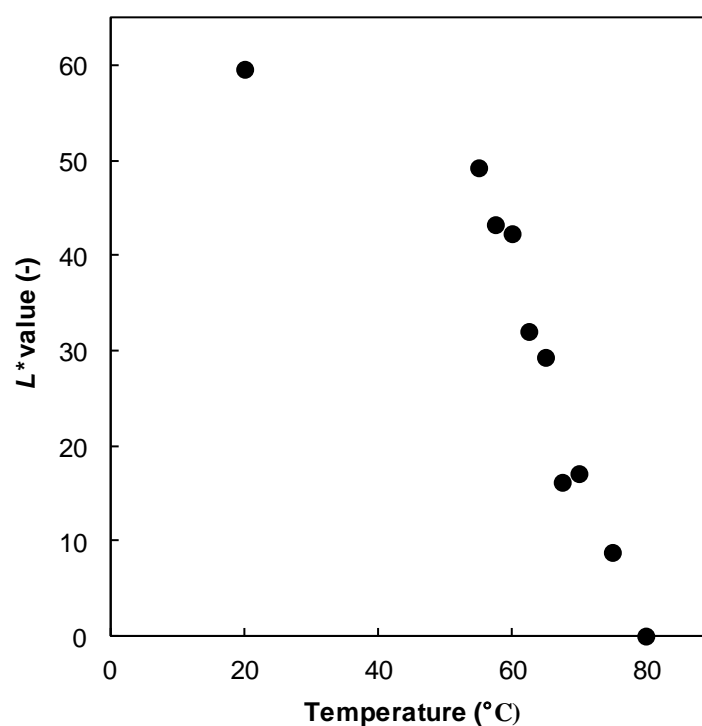


Fig. 3-17 Average of L^* value calculation from uniform distribution samples.

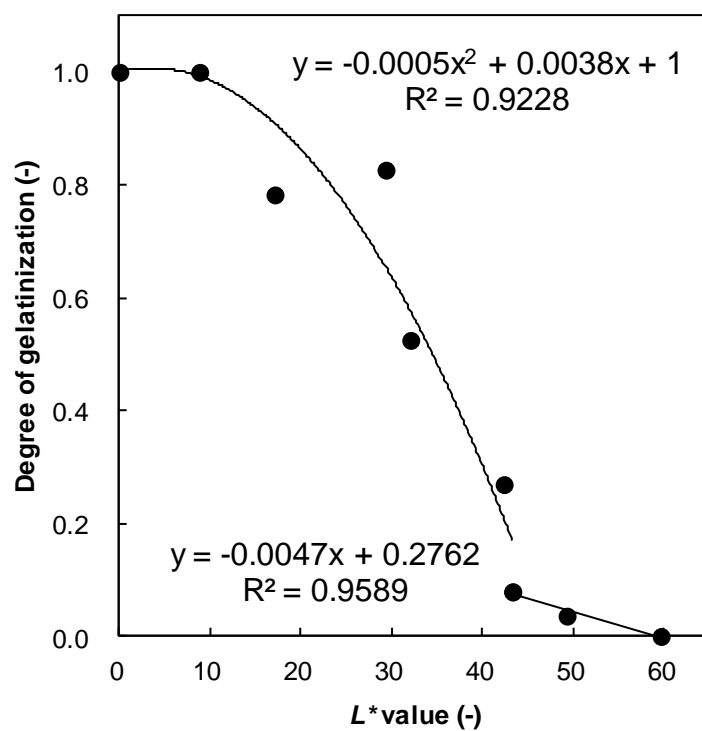


Fig. 3-18 Relationship between L^* value and degree of gelatinization. This relationship was gotten from uniform distribution samples.

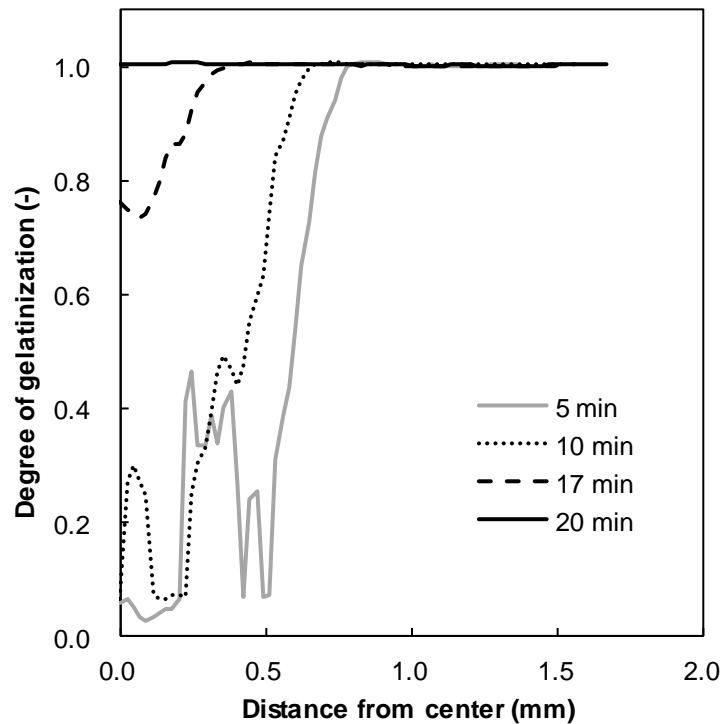


Fig. 3-19 Gelatinization distribution of spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min. This profile was calculated from L^* distribution.

3.6. 結論

本章では、茹で調理試料の切片を、顕微鏡観察することで、スパゲティ内部のデンプンの状態を観察した。クロスニコル下での顕微鏡観察により、デンプン顆粒の複屈折性の有無を確認することができた。その結果、デンプンの状態を未糊化領域、糊化領域に分けることができた。また、顕微鏡画像から明度の指標である L^* の分布を得ることにより、糊化過程の領域の存在を確認することができた。

また、切片をヨウ素溶液で染色し、顕微鏡観察することにより、高分子の分散領域の存在を明確にすることができた。これは、アミロースを呈色するヨウ素デンプン反応により、アミロースを呈色しているが、アミロース鎖の長さによって呈色する色が異なる。その性質を利用し、顕微鏡画像から L^* 及び b^* の分布を得ることで、高分子の分散度を数値化することができた。

また、二種類の顕微鏡観察の結果、麺内部のデンプンの状態を表面側から、高分子の分散領域、糊化領域及び未糊化領域の三種類に大別することができた。この三種類のデンプンの存在割合は、茹で調理中、絶えず変化しており、水分分布や、デンプンの変化速度に影響を与えると示唆された。

3.7. 記号説明

ΔH_0 : Specific enthalpy in non-gelatinized sample (J g^{-1})

ΔH_n : Specific enthalpy (J g^{-1})

L^* : L^* value of uniform distribution samples (-)

X_g : Degree of gelatinization of uniform distribution samples (-)

3.8. 本章引用文献

- 1) 高橋幸資, (2000). 澱粉技術の現状と展望. *Foods & Food Ingrid. J. Jpn.*, 187, 4-10.
- 2) 中村道徳, 貝沼圭二, (1986). 『生物化学実験法 19 澱粉・関連糖質実験法』. 学研出版.
- 3) Evans, A., McNish, N., and Thompson, D. B., (2003). Polarization colors of lightly iodine-stained maize starches for amylase-extender and related genotypes in the W64A inbred line. *Starch*, 55 (6), 250-257.
- 4) 長尾慶子, 藤井彩香, (2005). デンプン粒~水系の糊化にともなう状態変化の微視的および巨視的観察~. *日本調理科学会誌*, 38 (1), 45-50.
- 5) Donovan, J. W., (1979). Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, 18 (2), 263-275.
- 6) McCready, R. M., and Hassid, W. Z., (1943). The separation and quantitative estimation of amylase and amylopectin in potato starch. *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (6), 1154-1157.
- 7) Knutson, C. A., (1985), A simplified colorimetric prcedure for determination of amylose in maize starches. *Cereal Chem.*, 63 (2), 89-92.
- 8) Ophardt, C. E., (2010). 『Virtual Chembook』. Elmhurst college.
- 9) 島原健三. (1991). 『概説 生物化学』. 三共出版.
- 10) Cunin, C., Handschin, S., Walther, P., and Escher, F., (1995). Structural changes of starch during cooking of durum wheat pasta. *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.*, 28 (3), 323-328.

第4章 スパゲティ内のデンプンの水分保持能力と水分移動

4.1. はじめに

第2章において、スパゲティ内での水分移動は三段階のパターンにわかれており、こうした特異的な挙動はデンプンの状態が影響していると考えられた。また、第3章において、スパゲティ内でのデンプンの状態は、大きく分けて、未糊化、糊化及び分散の三種類の状態で同心円状に存在していることがわかった。

以上の事例より、本章では、スパゲティ内の水分移動の支配要因がデンプンの状態によって異なる水分保持能力であると考えた。そこで、均一系試料を作製し、各デンプンの状態が吸水することのできる最大の含水率(上限含水率)を測定することで、デンプンの水分保持能力の存在を確認した。

上限含水率はスパゲティを長時間水に浸漬させ、平衡状態に到達したときの含水率として定義することができる。上限含水率はデンプンの状態に依存することが予想されるため、水に吸水させるときの温度を変化させることで、糊化度及び分散度の異なる上限含水率に到達した試料を作製した。上限含水率に到達した試料より、糊化度及び分散度とデンプンの水分保持能力の関係を得ることができた。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試料調整

3.4.1と同様の方法で均一系試料を作製した。作製の際の吸水処理温度は20.0, 55.0, 57.5, 60.0, 62.5, 65.0, 70.0, 75.0, 80.0及び85.0℃に設定した。

4.2.2. DSC 測定及び含水率測定

均一系試料の糊化度をDSC法により測定した。測定方法は3.4.5と同様である。

また、常圧加熱乾燥法(105℃)により、上限含水率を測定した。

4.2.3. 顕微鏡観察

均一系試料のデンプンの構造を顕微鏡によって観察した。観察までの方法は3.4.2から3.4.4と同様である。

4.3. 結果及び考察

4.3.1. 吸水処理温度に応じた上限含水率

各吸水処理温度で吸水させた均一系試料の糊化度と含水率を Table 4-1 に、含水率を Fig. 4-1 に示す。長尾ら¹⁾の測定によれば小麦デンプンの糊化開始温度は 52.4°C である。そこで、未糊化であると考えられる吸水処理温度 20.0°C の均一系試料の上限含水率と、糊化が始まって間もない吸水処理温度 55.0°C の均一系試料の上限含水率を比較すると大きな差が見られない。このことは、糊化開始温度以下での吸水であれば、吸水処理温度によらず上限含水率が一定であることを示している。糊化開始以降は、急激に上限含水率が高くなっており、吸水処理温度が高ければ高いほど、上限含水率が高いという結果となった。このような結果となった理由は、糊化によって、デンプン顆粒の規則正しい構造が、不規則な構造へと相変化し(order→disorder phase transition)、アミロペクチンの枝分かれ構造の中に水を取り込みやすくなったためだと考えられる(Fig. 4-2)²⁾。吸水処理温度が高いということは、糊化がより進行しているということであり、糊化が進行するほどアミロペクチンの枝分かれ構造が広がるため、吸水処理温度が高いほど上限含水率が高くなったのだと考えられる。

Table 4-1 The measurement results of the maximum of water content, ΔH_n and degree of gelatinization.

Temperature (°C)	Water content (kg-water/kg-solid)	ΔH_n (J g ⁻¹)	Degree of gelatinization (%)
20.0	9.68×10^{-1}	607	0.00
55.0	1.26	585	3.61
57.5	1.50	559	7.91
60.0	1.66	444	26.9
62.5	2.33	288	52.5
65.0	3.09	105	82.7
70.0	3.94	132	78.3
75.0	4.08	—	100
80.0	4.48	—	100
85.0	5.15	—	100

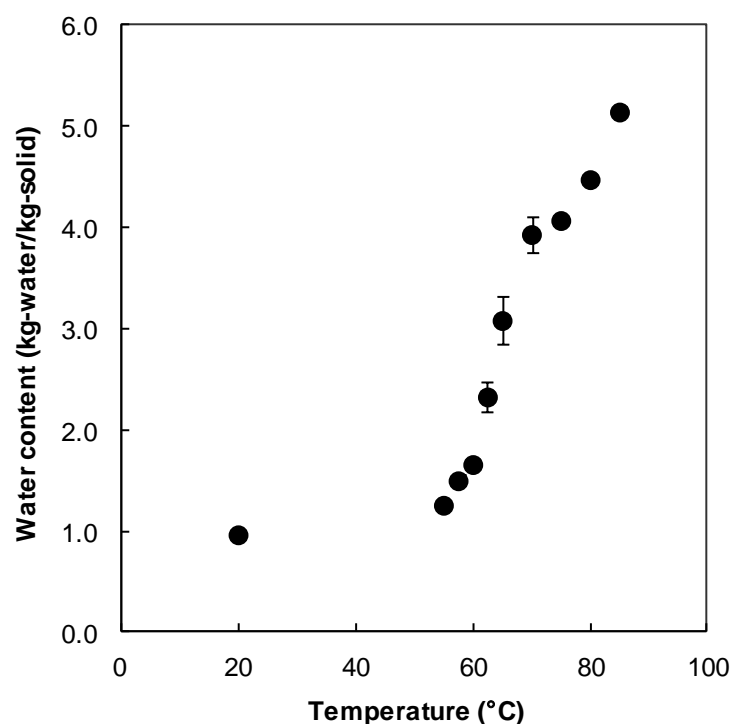


Fig. 4-1 Relationship between the maximum of water content and treatment temperature.

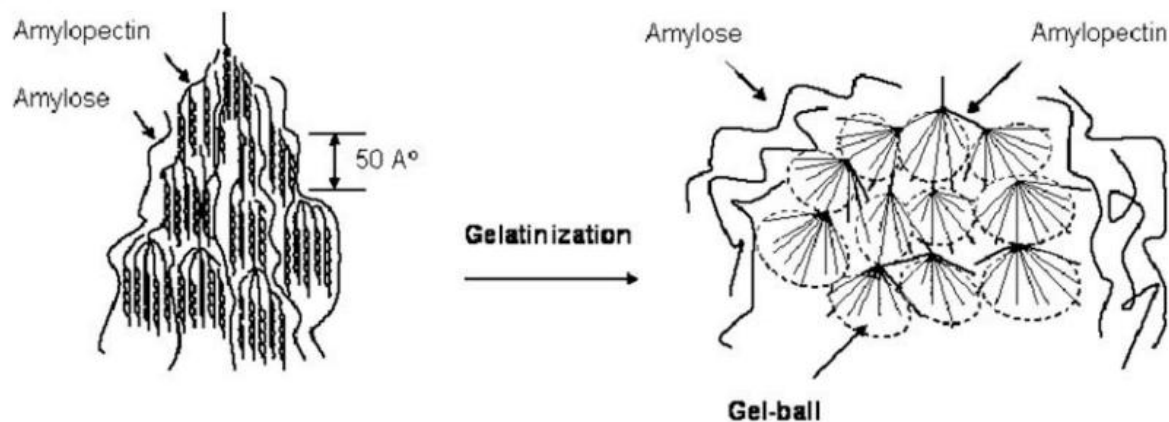


Fig. 4-2 Schematic representation of microstructure and phase transition of starch during gelatinization²⁾.

4.3.2. 糊化度と上限含水率との関係

各吸水処理温度に応じた、DSC 測定によって得られた比エンタルピー及び算出した糊化度を Table 4-1 及び Fig. 4-3 に示す。吸水処理温度の上昇に従って糊化度が高くなるという結果が得られた。吸水処理温度 75.0°C 以上の均一系試料は、DSC 測定による吸熱ピークが検出されず、完全に糊化していることがわかった。ここで Fig. 4-1 を見ると、糊化が完了している試料の上

限含水率が、吸水処理温度の上昇に伴い増加していることから、糊化完了後もデンプンの状態が変化し、系の保持できる上限含水率が異なることが示唆された。

DSC 測定によって吸熱ピークの検出できた、20.0-70.0°C で吸水処理した均一系試料における上限含水率と糊化度の関係を Fig. 4-4 に示す。糊化度の上昇につれて上限含水率が高くなるという結果を示した。糊化度 0.5 以上の上限含水率を見ると、糊化度の増加に伴って急激に増加している。この理由と、糊化完了後のデンプンの状態の違いを検証するため、均一系試料内のデンプンの状態を顕微鏡によって観察した。吸水処理温度 62.5, 65.0, 70.0, 75.0 及び 80.0°C で吸水処理したときの切片の画像を Fig. 4-5 に示す。

62.5°C で吸水した均一系試料(a)を見ると、デンプン粒が少し形状を崩しているものの、粒一つ一つを明確に判別できる。従って、ある程度糊化が進行しているものの、分散は生じていないと考えられる。65.0°C で吸水した均一系試料(b)はデンプン粒の形状を保持しているものがわずかに存在しているが、連続相になりかけている領域も見られる。70.0°C で吸水した均一系試料(c)はそれが顕著で、分散している領域が拡大している。このことから、糊化が完了しておらず、DSC による糊化度が 80% 付近でも、高分子の分散が生じることが示唆された。また、糊化が完了している 75.0°C(d)及び 80.0°C(e)で吸水した均一系試料を比較すると、75.0°C で吸水したものは、隣接するデンプン粒と一緒に連続相になっているが、80.0°C で吸水したものは、より広い領域のデンプンと一緒に連続相になっている。このことから、高分子の分散の程度に差があり、この違いが、上限含水率に影響していることが示唆された。

これらから、デンプンは糊化度及び高分子の分散度によって上限含水率が高くなる。また、糊化が完了していなくても高分子の分散が生じることがわかった。従って、本実験よりデンプンの状態が上限含水率を決定づけており、デンプンの状態に応じて水分保持能力が異なることが示唆された。

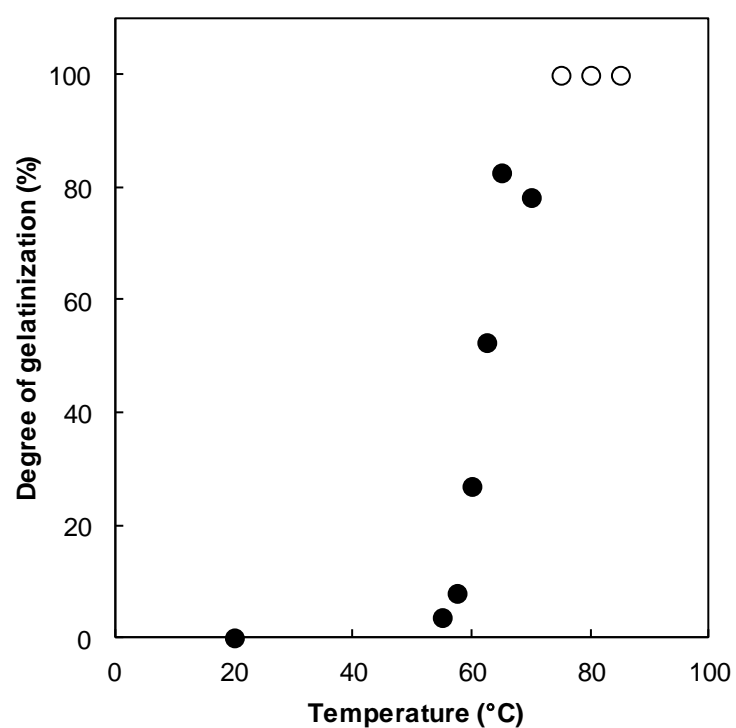


Fig. 4-3 Degree of gelatinization of uniform distribution.

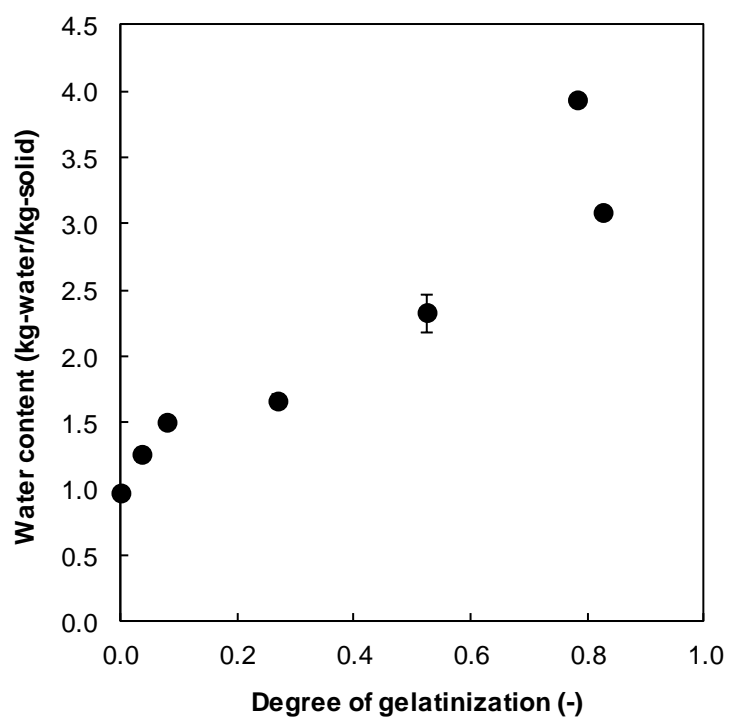
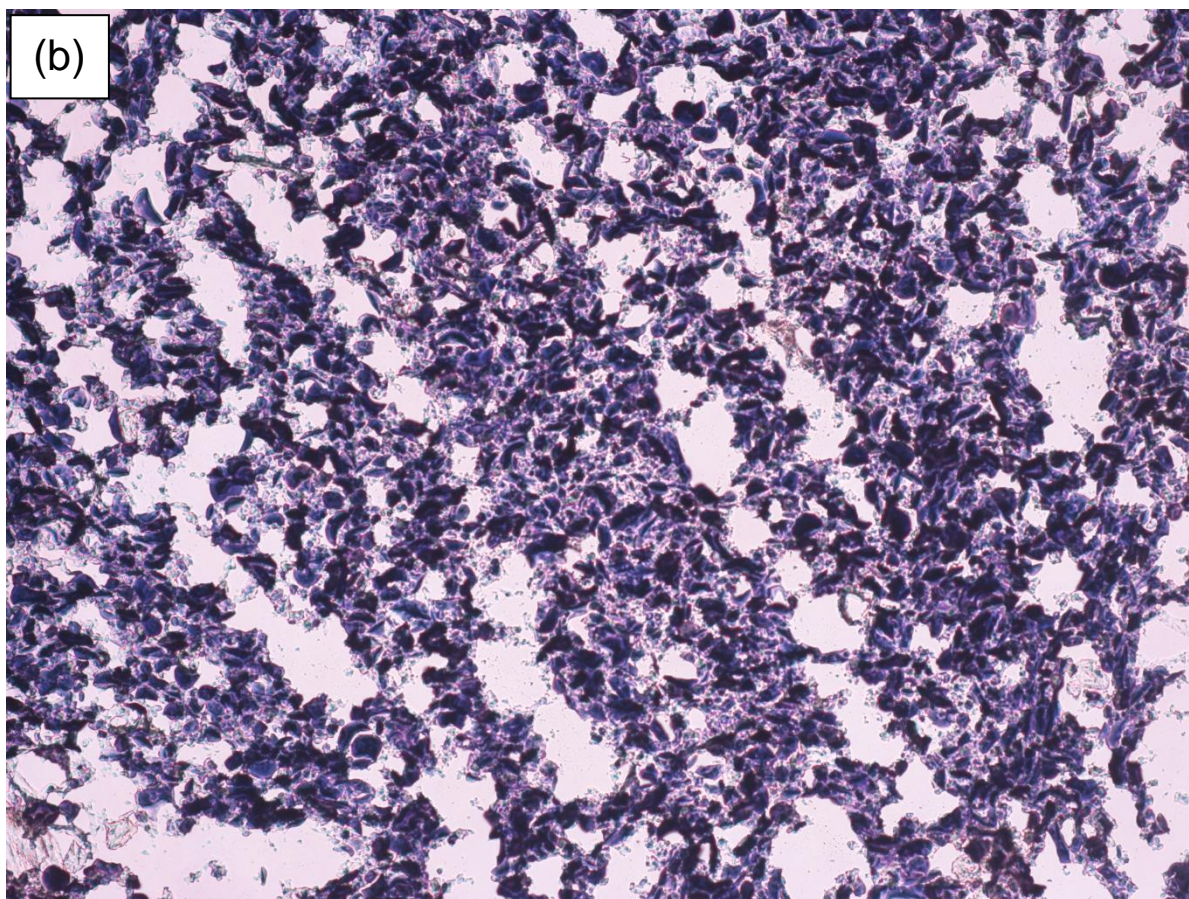
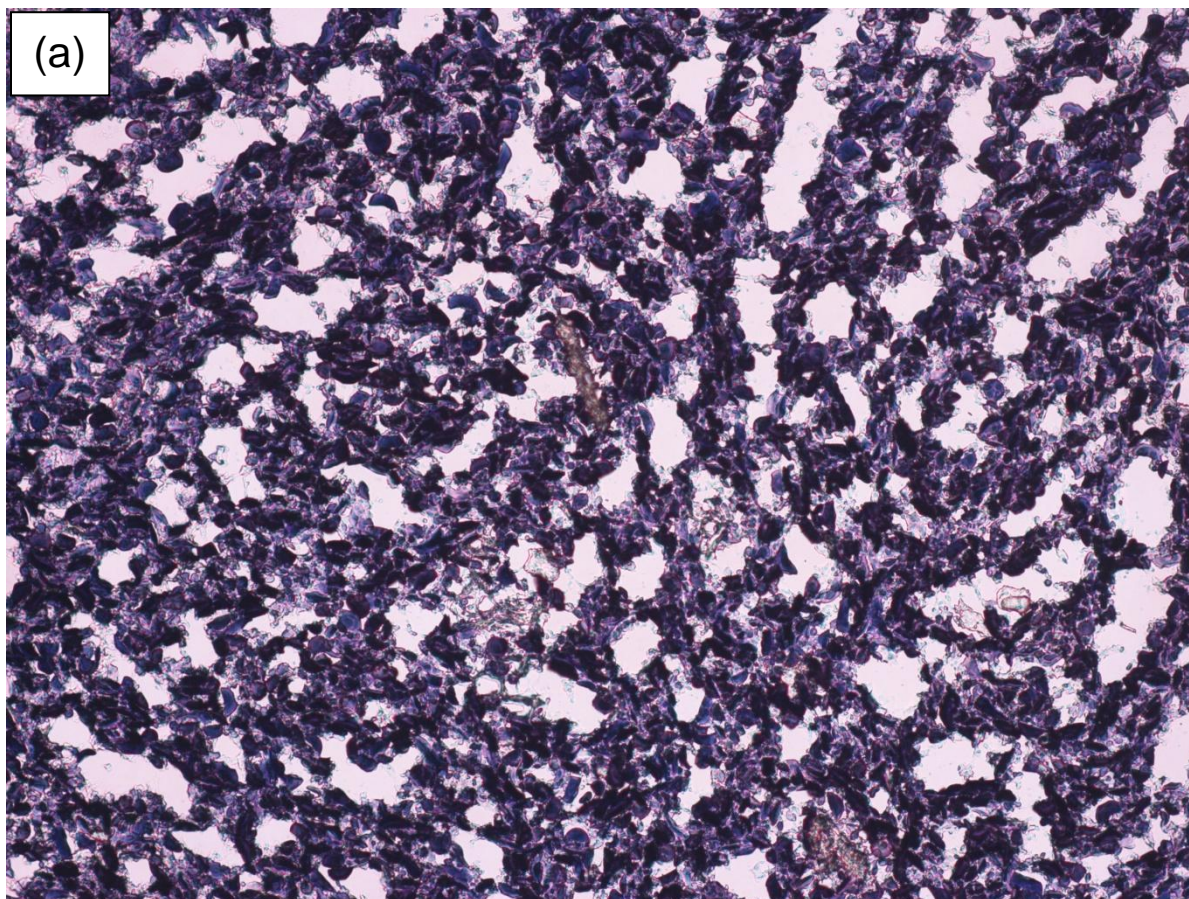
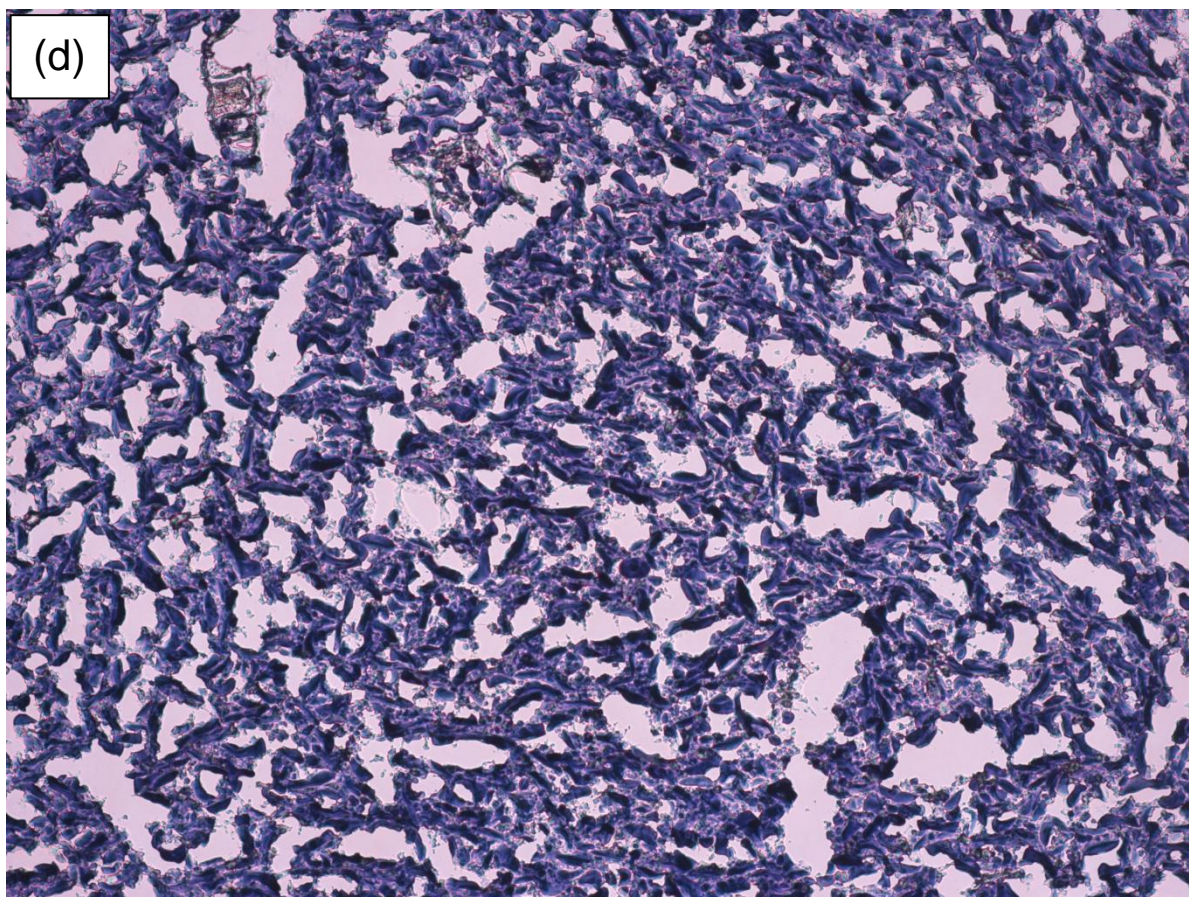
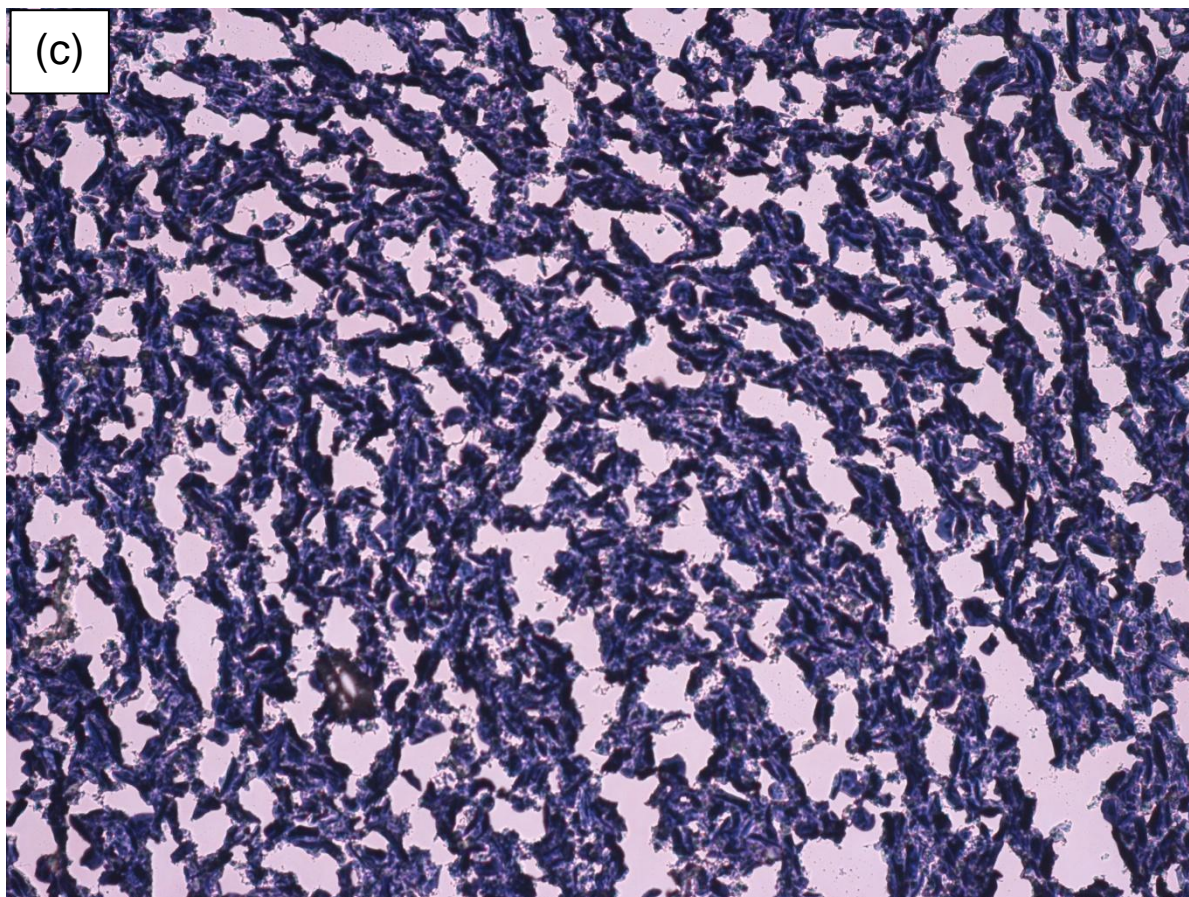


Fig. 4-4 Relationship between the maximum of water content and degree of gelatinization.





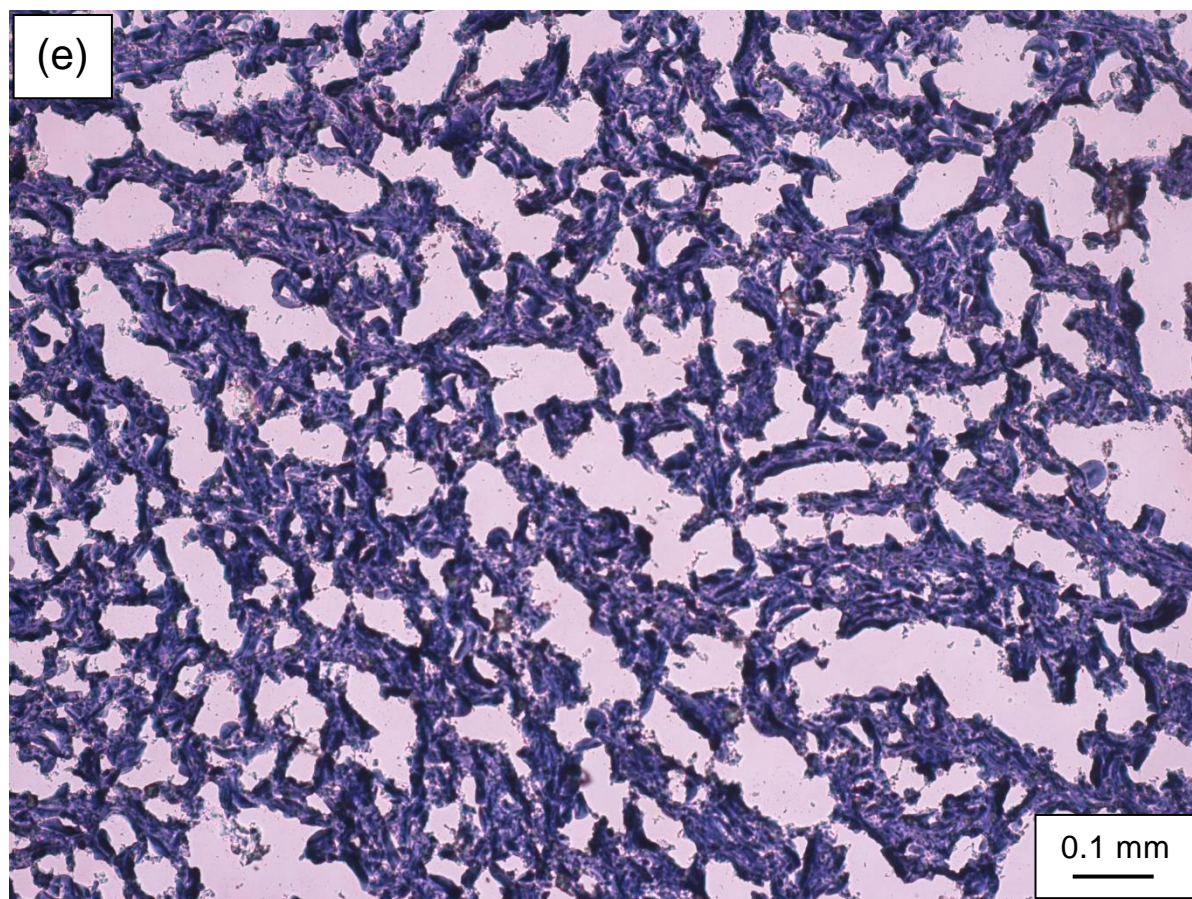


Fig. 4-5 Light micrographs of cross-section of spaghetti dyed by iodine solution. The spaghetti was soaked in water for (a) 62.5; (b) 65.0; (c) 70.0; (d) 75.0; and (e) 80.0°C water.

4.3.3. デンプンの水分保持能力と水分移動

これまでの結果より、デンプンの状態によって水分保持能力が異なり、麺内部で状態の異なるデンプンが各所に分布していることが水分移動に影響を与えているとわかっている。ここでは、前述の相関関係について詳しく考察していく。

まず、茹で時間 10 分での水分分布と糊化度分布及び水分分布とヨウ素溶液で染色した切片画像の b^* 分布を Fig. 4-6 に、その他の茹で時間での水分分布と糊化度分布及び水分分布とヨウ素溶液で染色した切片画像の b^* 分布を Fig. 4-7 に示す。デンプンの状態を、それぞれの分布から、未糊化(S1)、糊化過程(S2)、糊化後(S3)及び分散過程(S4)の領域を水分分布上に分割するため、Fig. 4-6 及び Fig. 4-7 に破線を引いている。これを見ると、表面側の勾配のある領域が S4、含水率一定の領域が S3、内部の勾配のある領域が S2 及び初期含水率の領域が S1 と相関性があるように思われる。茹で時間 5 分に関しては、茹で時間が短いためか、含水率一定の領域が見られないが、茹で時間 17, 20 分ともに、水分移動パターンが同じ領域と、デンプンの状態が同じ領域が一致している。

ここで、Fig. 4-1 の横軸を、これまでの実験を基に S1 から S4 に分割したものを Fig. 4-8 に示す。前述より、糊化過程後半では高分子の分散が生じていると考えられるため、S2 と S3 を同じ括りにしている。Fig. 4-8 より、S4 の領域は分散度が高いほど水分保持能力が高くなっており、Fig. 4-6 及び Fig. 4-7 の S4 の領域も、分散度が高いほど含水率が高くなっている。このことから、S4 の領域の含水率の勾配は、分散過程のデンプンの水分保持能力が支配要因になっているといえる。S2 及び S3 の領域は、Fig. 4-8 より、糊化度が高いほど水分保持能力が高くなるが、分散が生じるあたりからは、水分保持能力があまり増加していない。そこで Fig. 4-6 及び Fig. 4-7 を見ると、S2 の領域は糊化度が高いほど含水率が高くなっているが、S3 の領域は含水率が一定の領域である。このことから、糊化の後半、あるいは分散の前半では、水分保持能力がそれほど変わらないため、この領域では含水率が一定となることが示唆される。S1 の領域はデンプンの状態が未糊化で一定のため、含水率は変化しない。

以上より、デンプンの水分保持能力が麺内部の水分移動を決定づける支配要因であることが証明された。

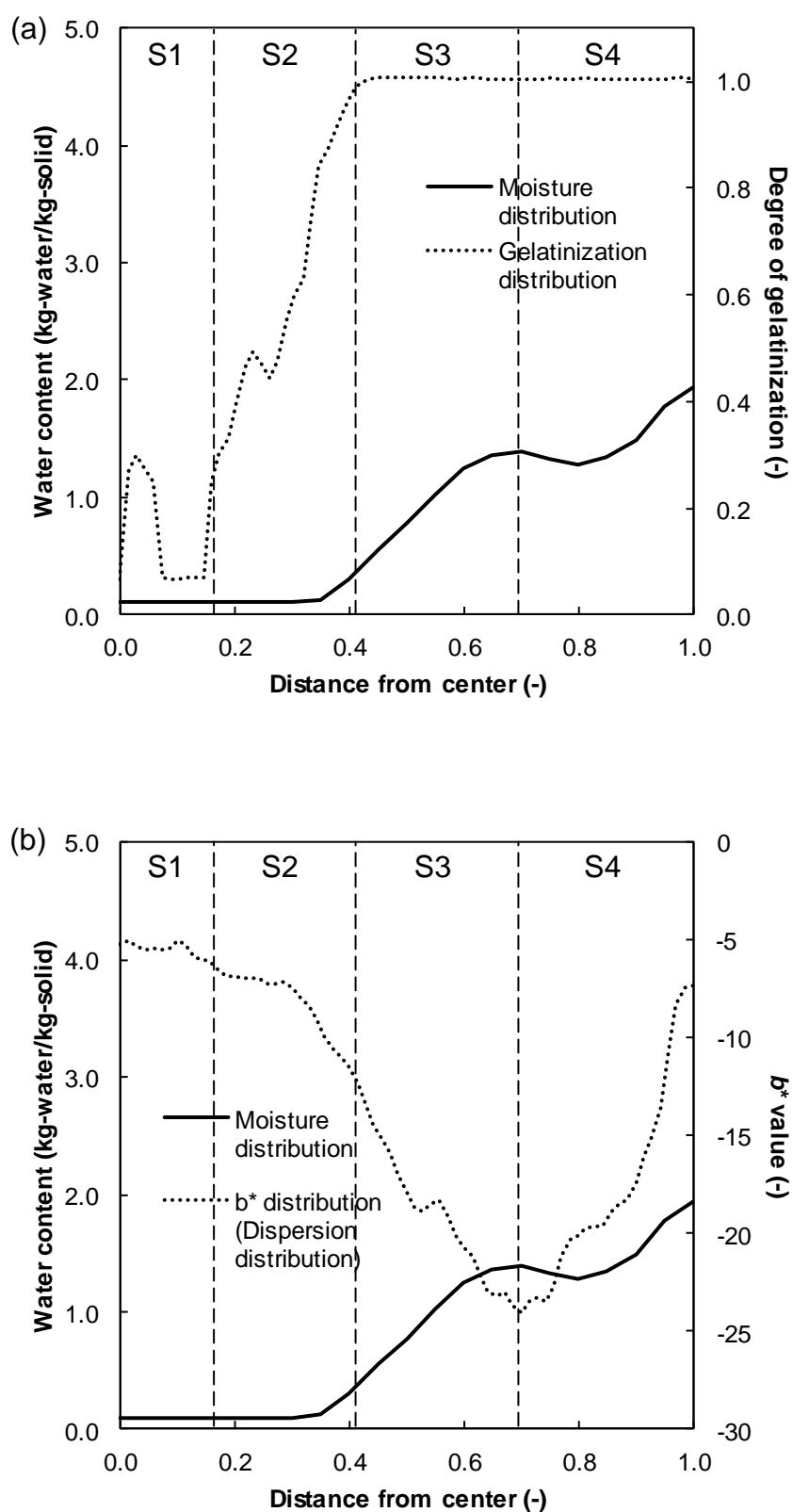


Fig. 4-6 Comparison of moisture distribution and (a): gelatinization distribution, (b): dispersion distribution in spaghetti boiled for 10 min.

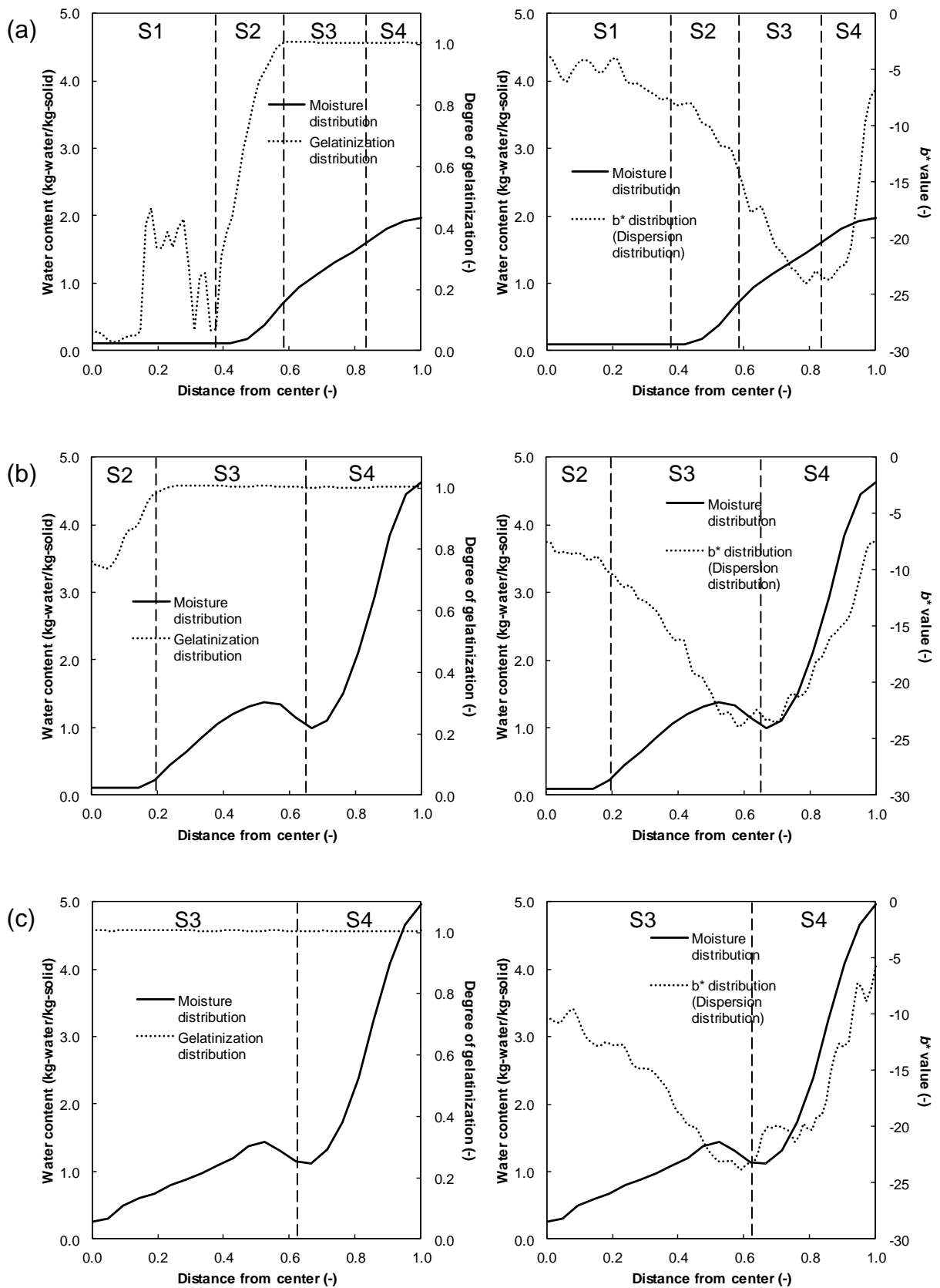


Fig. 4-7 Comparison of moisture distribution and gelatinization distribution, dispersion distribution in spaghetti boiled for (a): 5 min, (b): 17 min and (c): 20 min.

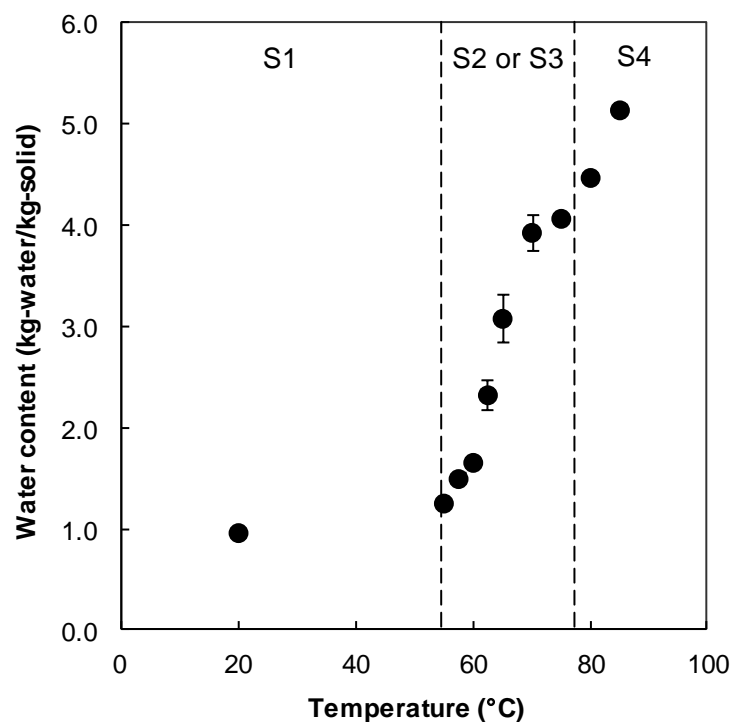


Fig. 4-8 Relationship between the maximum of water content and treatment temperature.

4.4. 結論

デンプンの状態の異なる均一系試料を作製することで、デンプンの水分保持能力の存在を確認することができた。また、麺内部の糊化度分布及び分散度分布から、各領域でのデンプンの水分保持能力を調べ、水分分布と比較、検討することで、デンプンの水分保持能力が水分移動の支配要因となることが示唆された。

4.5. 記号説明

ΔH_0 : Specific enthalpy in non-gelatinized sample (J g^{-1})

ΔH_n : Specific enthalpy (J g^{-1})

4.6. 本章引用文献

- 1) 長尾慶子, 藤井彩香, (2005). デンプン粒~水系の糊化にともなう状態変化の微視的および巨視的観察~. *日本調理科学会誌*, 38 (1), 45-50.
- 2) Xie, F., Yu, L., Su, B., Liu, P., Wang, J., Liu, H., and Chen, L., (2009). Rheological properties of starches with different amylase/amylopectin ratios. *J. Cereal Sci*, 49 (3), 371-377.

第5章 茹で調理過程における麺の膨潤と溶出

5.1. はじめに

麺類の茹で調理過程では麺の膨潤が生じる。また、麺を構成していた固形分が溶媒である水へと溶出(茹で溶け)する。麺の膨潤は、吸水及び糊化に伴うデンプン粒子の膨潤が影響していると考えられる。一方、茹で溶けは、一連のデンプンの構造変化により、固形分が水へと溶けやすい性質となり水へと流出する、あるいは、水の対流によって麺同士が接触し、脆弱な構造をしている固形分が剥がれ落ちることにより生じるのだと考えられる。

本章では、茹で調理過程のスパゲティを経時的に取り出し、スパゲティの長さ、直径及び重量を測定することで、膨潤率及び固形分溶出量の経時変化を得た。

また、膨潤及び溶出が生じる要因について、水分移動及びデンプンの状態とともに考察する。

5.2. 実験方法

5.2.1. 膨潤率の測定

2.2 mm ϕ 乾燥スパゲティ(ブルー 2.2, マ・マーマカロニ(株))を 120 mm の長さに成形したものを実験に用いた。

寸胴鍋(240 mm ϕ ×240 mmH)内にてスパゲティ 100 g を沸騰した 1 L の 0.6%食塩水中で茹でた。加熱には IH ローレンジ(FICL05HA, (株)フジマック)の内輪コイル用い、1500 W の出力にて調理した。茹で開始から 1 分ごとに、23 分まで試料を取り続けた。取りだした試料は 30 秒間氷水に浸水させた後、表面の水分を拭き取り、測定を行った。

長さの測定はノギス(EA725D-15, (株)エスコ)を用い、直径の測定にはマイクロメータ(M325-25, (株)ミットヨ)を使用した。各茹で時間の長さ及び直径を茹で調理前の長さ及び直径で割ることで膨潤率を算出した。

5.2.2. 溶出率の測定

2.2 mm ϕ 乾燥スパゲティ(ブルー 2.2, マ・マーマカロニ(株))を 0.6500 ± 0.0001 g となるように成形したものを実験に用いた。茹でる条件は二種類用意し、一方は、寸胴鍋(240 mm ϕ ×240 mmH)内にてスパゲティ 100 g を沸騰した 1 L の 0.6%食塩水中で茹でた。加熱には IH ローレンジ(FICL05HA, (株)フジマック)の内輪コイル用い、1500 W の出力にて調理した(100 g:1 L)。他方は、500 mL ビーカー内にて沸騰させた 500 mL の 0.6%食塩水内にて、試料 2 g を茹でた。加熱媒体は電気ヒーター(HP103K, (株)東芝)を用い、525 W の出力で調理した(2 g: 0.5 L)。

溶出の検出には麺の固形分量の変化を測定する方法¹⁾と、茹で汁中のデンプン量をフェノール-硫酸法で測定する方法²⁾がある。本実験では、特別な試薬を使わず、簡便な方法である前者を用いて溶出量を定量する。

それぞれの茹で条件での試料を、経時的に取り出し、急冷、拭き取りの操作の後、重量を測定した。溶出率の算出方法は次式の通りである。

$$\text{Cooking loss}(\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \quad (5-1)$$

5.3. 結果及び考察

5.3.1. 膨潤率

スパゲティの調理過程の長さ及び直径の膨潤率の変化を Fig. 5-1 に示す。これを見ると、軸方向への膨潤と半径方向への膨潤とで異なる挙動を示すことがわかる。茹で始めから9分までは軸方向への膨潤は起こらず、半径方向のみ膨潤し、半径方向への膨潤率が約1.5倍で一度止まる。茹で時間10分以降は軸方向への膨潤のみ生じ、膨潤率が約1.2倍になると、軸方向への膨潤が緩やかになる。そして、茹で時間20分を超えると半径方向への再膨潤が起こり、軸方向、半径方向、両方向へと膨潤する。半径方向への膨潤が先に生じるのは、試料の形状が、直径よりも長さの方が圧倒的に大きいからだと考えられる。

また、膨潤の挙動と水分移動の関係を調べるため、水分分布及び顕微鏡画像との比較を行う。半径方向のみの膨潤が生じている茹で時間5分での水分分布(Fig. 2-8)は、中心からの距離0.7 mmよりも外側までしか水が到達していない。生のスパゲティは非常に硬く、水が到達したデンプンが膨潤しようと、軸方向に伸びようとしても、水が到達していない領域が変化しないため、障害の無い半径方向のみに膨潤するのだと考えられる。半径方向への膨潤が収まり、軸方向への膨潤が始まる、茹で時間10分の水分分布(Fig. 2-8)では、中心からの距離0.5 mmよりも外側までしか水が到達しておらず、顕微鏡画像(Fig. 3-5)を見ても中心は未糊化である。このことから、中心まで水が到達しなくても、軸方向への膨潤は生じ、周囲のデンプンの膨潤しようとする力が中心部の伸びまいとする力よりも大きくなると、軸方向への膨潤が生じるのだと思われる。最後に、半径方向への再膨潤が生じるときについて考える。半径方向への再膨潤が生じていない茹で時間17分と再膨潤が生じている茹で時間20分の水分分布(Fig. 2-8)と顕微鏡画像(Fig. 3-5)を比較すると、茹で時間20分では麺の中心部まで水が到達し、未糊化の領域が存在していない。未糊化領域よりも糊化領域の方が水を吸水しやすく、膨潤もしやすいために、

等方的な膨潤が生じたのだと考えられる。

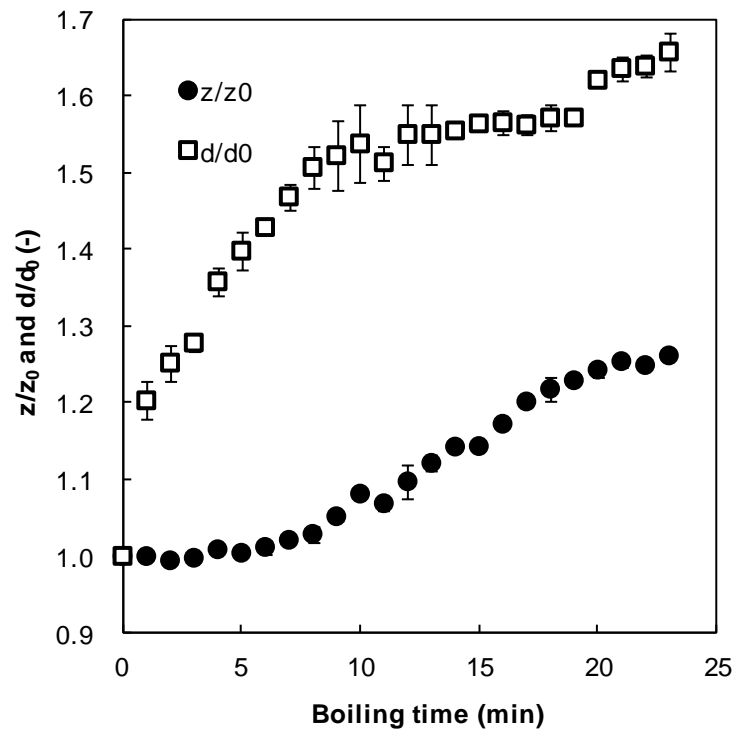


Fig. 5-1 Change of the swelling ratio during boiling spaghetti.

5.3.2. 溶出

各茹で条件での溶出率の経時変化を Fig. 5-2 に、含水率の経時変化を Fig. 5-3 に示す。どちらの条件でも、茹で開始直後に活発な溶出が起これ、その後、茹での進行に伴って溶出が緩やかになるという結果となった。含水率の経時変化も同様な挙動となった。

条件ごとの違いを見ていくと、麺に対して大量の水で茹でた 2 g:0.5 L は溶出率、含水率ともに茹で始めに急激に増加し、茹での進行に伴って緩やかに増加するという結果となった。一方、麺に対して少量の水で茹でた 100 g:1 L は、含水率に関しては 2 g:0.5 L と同様の挙動を示したが、溶出率は茹で始めに急激に増加し、茹で時間 15 分以降、溶出率が減少する結果となった。溶出率が減少するということは、一度溶媒へと溶出した固形分が、再び麺内部へと流入、あるいは吸着したということである。実際に 100 g:1 L の溶媒は、麺の吸水と水の蒸発による溶媒量の減少、及び溶出したデンプン質固形分によって溶媒中の固形分濃度が高くなっていると考えられる。この溶媒を麺が吸水するため、麺への固形分の流入量>流出量となり、麺への固形分の流入、吸着が起こったのだと考えられる。

また、溶出量が急激に増加している、茹で時間 5 分の顕微鏡画像(Fig. 3-9, Fig. 3-11)を見る

と、表面の分散している領域は非常にわずかである。このことから、一連のデンプンの変化により、活発な溶出が生じたとは考え難く、表面付近の脆弱な固形分が対流の影響や他の麺との接触により、活発な溶出が生じたと考えられる。

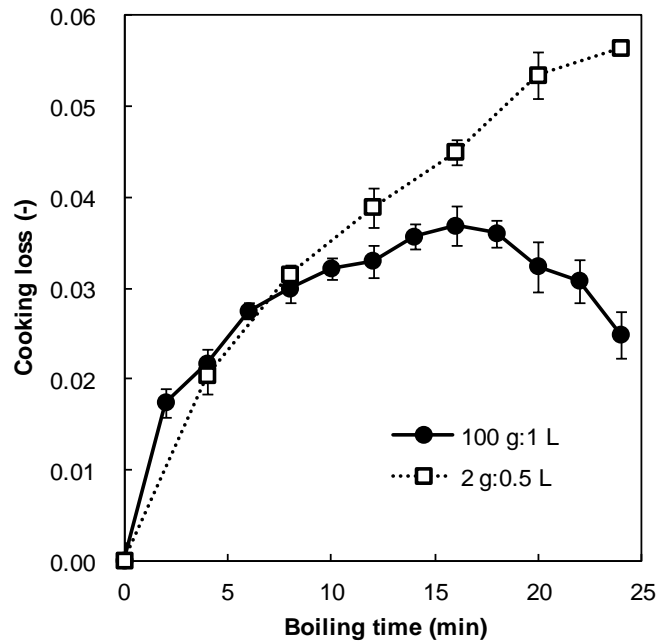


Fig. 5-2 The change of the cooking loss, boiled with much water (2 g:0.5 L) and boiled with little water (100 g:1 L).

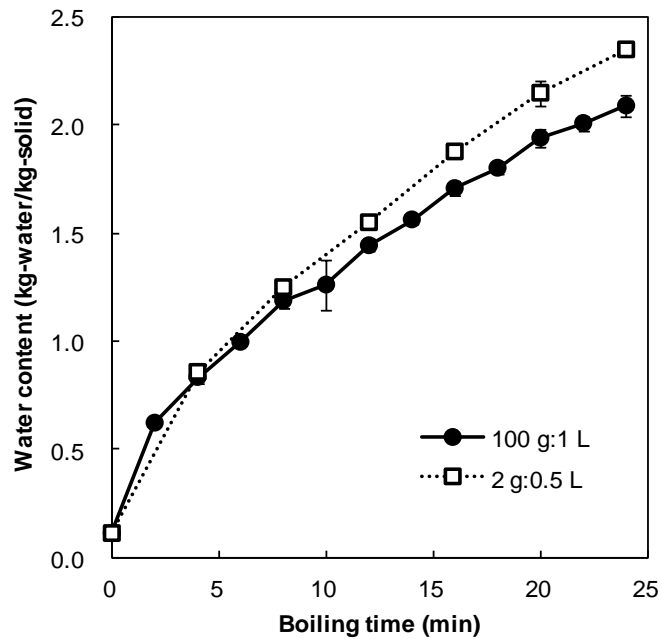


Fig. 5-3 The change of the water content, boiled with much water (2 g:0.5 L) and boiled with little water (100 g:1 L).

5.4. 結論

本章では、水分移動とデンプンの変化以外の、麺類の調理時に生じる現象である、膨潤率と溶出率を経時的に測定した。

膨潤率を経時的に測定した結果、方向に応じて、膨潤の挙動が全く異なることがわかった。スパゲティの場合軸方向に長い円筒形をしているため、まず半径方向へ膨潤し、その後軸方向へ膨潤、さらに、等方的に膨潤するという結果が示された。こうした特異的な挙動を示す一因として、乾麺であることが挙げられる。吸水に伴ってデンプンは等方的に膨潤しようとするが、水が到達していないデンプンが障害となり、膨潤方向に限定性をもって膨潤するのだと考えられる。

また、溶出を経時的に測定した結果、茹でる麺と水の割合によって、溶出の挙動が異なることが示唆された。麺に対して水が大量にある場合、溶出した固形分を無視できるが、麺に対して水が少量の場合、茹での進行に伴って溶媒の固形分濃度が上昇し、固形分が麺内へと再流入、吸着するという結果が示された。

5.5. 記号説明

- d : diameter of spaghetti boiled (mm)
- d_0 : diameter of spaghetti before boiling (mm)
- W : weight of spaghetti boiled (mm)
- W_0 : weight of spaghetti before boiling (mm)
- z : length of spaghetti boiled (mm)
- z_0 : length of spaghetti before boiling (mm)

5.6. 本章引用文献

- 1) 遠山良, 種谷真一, (1998). 冷麺の製造とその品質に関する研究 第2報 包装後の加熱処理が冷麺の物理的性質に及ぼす影響. *日本食品科学工学会誌*, 45 (4), 223-231.
- 2) Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F., (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350-356.

第6章 麺類茹で調理過程における水分移動解析

6.1. はじめに

麺類の茹で調理では、麺の表面から内部に向かって熱と水の移動が生じる。それに伴い麺内のデンプンが構造変化する。第5章までで述べたとおり、デンプンは状態によって水分保持能力が異なり、その水分保持能力の違いが麺内部の水分移動に影響を与えている。

そこで本章では、第5章までに明らかになった調理時の現象を考慮した、スパゲティ茹で調理過程の解析を行うため、デンプンの水分保持能力を考慮した水分移動方程式を提案する。また、それを用いて水分移動解析を行い、実測の水分分布との比較を行う。

第1章で述べたとおり、これまで、デンプン食品を対象にした水分移動解析はいくつか行われている。しかし、これを用いれば実測と同様の挙動を得られるという、決定的なものは存在していない。そこで本研究では、小麦ドウの茹で調理後の水分移動を対象としたものであり、表面からの水の供給の無いモデルであるが、デンプンの水分保持能力を考慮した移動方程式である、相対含水率モデル((6-1)式)¹⁾を参考に水分移動解析を行う。

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_w W^+ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{W}{W^+} \right) \right\} \quad (6-1)$$

(6-1)式は、調理によって生じるデンプン食品内部での状態の異なるデンプンを各相とみなし、相間ごとの基準含水率 W^+ と実際の含水率 W との比(相対含水率, W/W^+)の勾配を駆動力とする移動方程式である。デンプンの水分保持能力を考慮するために、各相での基準含水率を計算に組み込んでいる。ここでの基準含水率は、隣り合う二つの相の界面において、境界条件として使用される分配係数である。

本研究では、デンプンの水分保持能力の一つの指標として、上限含水率を用いてきた。また、第4章において、異なるデンプン状態での上限含水率の変化を既に取得している。従って、本研究では、(6-1)式の基準含水率 W^+ を上限含水率 W_{clg} に置き換えて、デンプンの水分保持能力を考慮した水分移動解析を行う。

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_w W_{clg} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{W}{W_{clg}} \right) \right\} \quad (6-2)$$

6.2. 熱及び水分移動解析

水の拡散は相対含水率モデルの拡散方程式に従うとすると、拡散流速 J_m ($\text{kg-water m}^{-2} \text{s}^{-1}$)は

(6-3)式で表される．

$$J_m = -D_w W_{\text{clg}} \text{grad} \left(\frac{\rho_s W}{W_{\text{clg}}} \right) \quad (6-3)$$

ここで、 D_w は拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 W_{clg} はその地点での上限含水率 (kg-water/kg-solid)、 W はその地点での含水率 (kg-water/kg-solid)である．この式を基に、食品内での水の物質収支をとると、基礎式として(6-5)式が得られる．

$$\frac{\partial \rho_s W}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_w W_{\text{clg}} r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\rho_s W}{W_{\text{clg}}} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_w W_{\text{clg}} r \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho_s W}{W_{\text{clg}}} \right) \right) \right\} \quad (6-4)$$

ここで、 $\Phi = W/W_{\text{clg}}$ とおくと、

$$\frac{\partial \rho_s W}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_w W_{\text{clg}} r \frac{\partial \rho_s \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_w W_{\text{clg}} r \frac{\partial \rho_s \Phi}{\partial z} \right) \right\} \quad (6-5)$$

ここで、 ρ_s は固体密度 (kg-solid m^{-3})である．

$$\frac{\partial \rho_s Y}{\partial x} = \rho_s \frac{\partial Y}{\partial x} + Y \frac{\partial \rho_s}{\partial x} = \rho_s \frac{\partial Y}{\partial x} + Y \frac{\partial Y}{\partial x} \frac{\partial \rho_s}{\partial Y} = \left(\rho_s + Y \frac{\partial \rho_s}{\partial Y} \right) \frac{\partial Y}{\partial x} = \bar{\rho}_s \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (6-6)$$

(6-6)式を(6-5)式に代入することにより、水分移動の基礎式が得られる．

$$\bar{\rho}_s \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_w W_{\text{clg}} r \bar{\rho}_s \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_w W_{\text{clg}} r \bar{\rho}_s \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \right\} \quad (6-7)$$

同様に、フーリエの熱伝導方程式を基に、熱収支をとると、(6-8)式を得られる．

$$\rho_b C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(kr \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\} \quad (6-8)$$

従って、水分移動と熱伝導解析の基礎式として次式を得られる．

$$\text{水：} \quad \bar{\rho}_s \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_w W_{\text{clg}} r \bar{\rho}_s \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_w W_{\text{clg}} r \bar{\rho}_s \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \right\} \quad (6-7)$$

$$\text{熱：} \quad \rho_b C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(kr \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\} \quad (6-8)$$

・初期条件

$$W = W_0 \quad (6-9)$$

$$T = T_0 \quad (6-10)$$

・境界条件

表面での水の吸水を一種の反応と考え、表面の含水率が増加すると仮定する． R_s を吸水速度とすると、境界条件は次式で表される．

$$\text{水：} \quad -D_w W_{\text{clg}} \bar{\rho}_s \text{grad}(\Phi) \cdot n = R_s \quad (6-11)$$

$$\text{熱：} \quad -k \text{grad}(T) \cdot n = h_i (T_a - T) \quad (6-12)$$

また、下に示す無次元量を基に、基礎式の無次元化を行う．

$$\theta = \frac{T_a - T}{T_a - T_0}, \quad \phi = \frac{W}{W_0}, \quad X = \frac{r}{R}, \quad Y = \frac{z}{Z}, \quad \tau = \frac{t}{t^*}, \quad K_m = \frac{D_w}{D_{wr}} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{sr}} \frac{W_{\text{clg}}}{W_0}, \quad K_T = \frac{k}{k_r}$$

とおくと、

$$\frac{1}{D_{wr}} \frac{L^2}{t^*} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{sr}} \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) \right\} \quad (6-13)$$

$$\frac{\rho_b C_p}{\rho_{br} C_{pr}} \frac{\rho_{br} C_{pr}}{k_r} \frac{L^2}{t^*} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) \right\} \quad (6-14)$$

さらに、

$$t^* = \frac{\rho_{br} C_{pr}}{k_r} L^2, \quad C_m = \frac{1}{D_{wr}} \frac{k_r}{C_{pr} \rho_{br}} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{sr}}, \quad C_h = \frac{\rho_b C_p}{\rho_{br} C_{pr}}$$

とおくと、

$$C_m \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) \right\} \quad (6-15)$$

$$C_h \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) \right\} \quad (6-16)$$

初期条件、境界条件についても無次元化を行う．

$$\text{I.C.} \quad \phi = 1, \quad \theta = \theta_0 \quad \text{at} \quad \tau = 0 \quad (6-17)$$

$$\begin{aligned} \text{B.C.} \quad & -\frac{D_w}{D_{wr}} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{sr}} \frac{W_{clg}}{W_0} L \text{grad}(\Phi) \cdot n = R_{sd} \\ & -K_m \text{grad}(\Phi) \cdot n = R_{sd} \end{aligned} \quad (6-18)$$

$$\text{ここで, } R_{sd} = \frac{L}{D_{wr} W_0 \rho_s} R_s$$

$$\begin{aligned} & -K_T k_r \text{grad} \{T_a - \theta(T_a - T_r)\} n = h_t \theta (T_a - T_r) \\ & -K_T \text{grad}(\theta) n = H_T \theta \end{aligned} \quad (6-19)$$

$$\text{ここで } H_T = \frac{h_t L}{k_r}$$

無次元化まとめ

・基礎式

$$C_m \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) \right\} \quad (6-15)$$

$$C_h \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) \right\} \quad (6-16)$$

・初期条件、境界条件

$$\text{I.C.} \quad \phi = 1, \quad \theta = \theta_0 \quad \text{at} \quad \tau = 0 \quad (6-17)$$

$$\text{B.C.} \quad -K_m \text{grad}(\Phi) \cdot n = R_{sd} \quad (6-18)$$

$$-K_T \text{grad}(\theta) n = H_T \theta \quad (6-19)$$

・無次元量

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{T_a - T}{T_a - T_r}, \quad \Phi = \frac{W}{W_{clg}}, \quad \phi = \frac{W}{W_0}, \quad X = \frac{r}{L}, \quad Y = \frac{z}{L}, \quad \tau = \frac{t}{t^*}, \quad K_m = \frac{D_w}{D_{wr}} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{sr}} \frac{W_{clg}}{W_0}, \quad K_T = \frac{k}{k_r} \\ t^* &= \frac{\rho_{br} C_{pr}}{k_r} L^2, \quad C_m = \frac{1}{D_{wr}} \frac{k_r}{C_{pr} \rho_{br}} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{sr}}, \quad C_h = \frac{\rho_b C_p}{\rho_{br} C_{pr}}, \quad R_{sd} = \frac{L}{D_{wr} W_0 \rho_s} R_s, \quad H_T = \frac{h_t L}{k_r} \end{aligned}$$

以上をもとに、ガラーキン有限要素法を用いて計算を行った。計算の詳細は追補に記載した。

6.3. デンプンの状態と上限含水率

計算で必要となる上限含水率の算出は、第4章の結果をもとに行う。第4章より各デンプン状態での上限含水率を算出している。そこで、Fig. 4-4 をもとに、糊化過程での上限含水率は Fig. 6-1 の破線のように変化するとした。Fig. 4-5 より、糊化が完了していない糊化度 80%程度でも、高分子の分散が生じているのがわかったため、糊化度 0.8 付近の二つのプロットは、無視している。また、高分子の分散度の指標が見つからないが、計算上分散度を得ることができるため、分散度と上限含水率の関係を Fig. 6-2 のように仮定し、上限含水率の計算を行う。これは、Fig. 6-1 の破線より得られる糊化度 1.0 の上限含水率 2.58 kg-water/kg-solid を分散度 0 での上限含水率、85.0°C で吸水処理した均一系試料の含水率 5.15 kg-water/kg-solid を分散度 1 での上限含水率と仮定し、指数曲線で近似したものである。

以上より、糊化度と上限含水率及び、分散度と上限含水率の関係を次式で表す。

$$W_{clg} = 0.4069 \log(F_c) + 2.58 \quad (6-20)$$

$$W_{clg} = \exp \{(\log 5.15 - \log 2.58)X_d + \log 2.58\} \quad (6-21)$$

上限含水率の算出に必要となる、デンプンの状態の変化は、デンプンの糊化度及び、高分子の分散の速度式が一次反応系であると仮定し、(6-15)式及び(6-16)式を用いて計算を行った。また、糊化度は温度及び含水率に依存する。そのため、温度及び含水率に応じた終末糊化度(TEG)²⁾を計算に加えることで、糊化度の温度及び含水率依存性を考慮した。

$$\begin{aligned} \frac{dX_g}{dt} &= -k_1 X_g \\ F_c &= \text{TEG} (1.0 - X_g) \end{aligned} \quad (6-22)$$

$$\frac{dX_d}{dt} = k_2 X_d \quad (\text{at } F_c \geq 0.80) \quad (6-23)$$

$$\text{TEG}(W, T) = \frac{3.15 W / (1 + W) - 0.946}{1 + \exp \{-0.1792 (T - 69.1)\}} \quad (6-24)$$

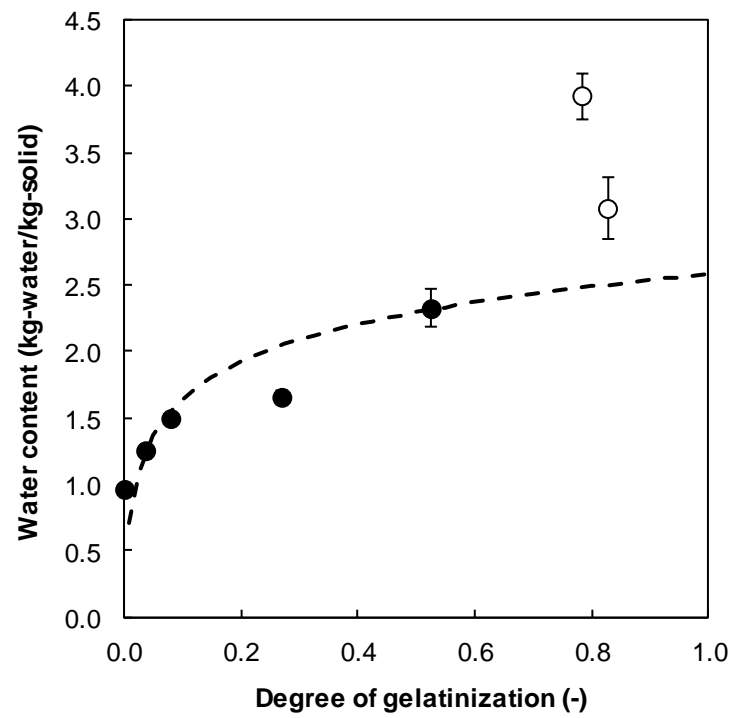


Fig. 6-1 Relationship between degree of gelatinization and maximum of water content.

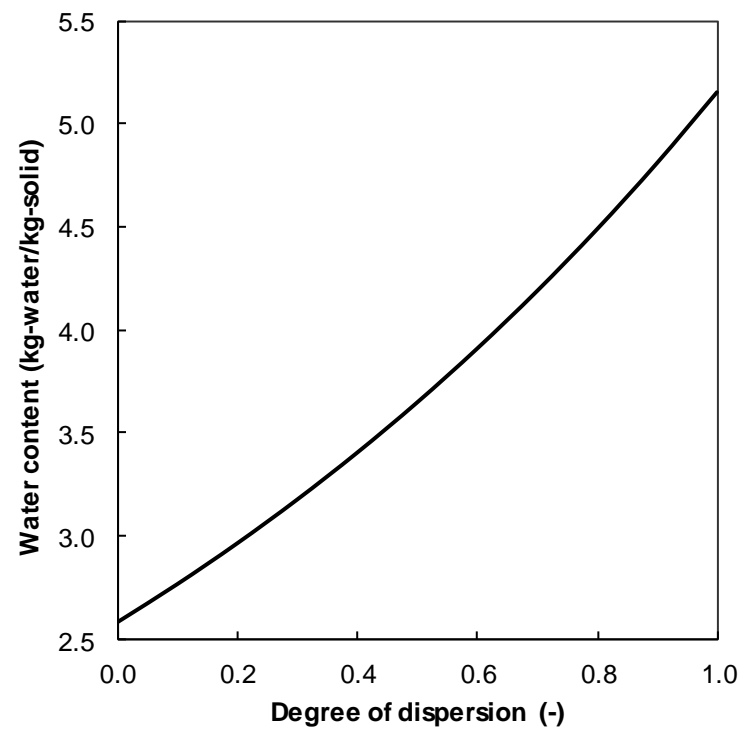


Fig. 6-2 Relationship between degree of dispersion and maximum of water content.

6.4. 膨潤の解析

・基礎式

i) 応力－ひずみ関係式

スパゲティの茹で調理過程では水の流入に伴い膨潤が起こる。その際、まず、試料の半径方向への膨潤が起こり、その後、軸方向への膨潤のみ生じる。そこで、局所的なひずみ増分は弾性及び粘性によるひずみ増分と、吸水によるひずみ増分の和で表されると仮定する。スパゲティは粘弾性体と考えられるが、茹でに伴うひずみ増分に粘性によるひずみ増分は含まれていることとなる。以上の仮定のもと応力ひずみ関係式は(6-25)式で表される。

$$\{d\varepsilon\} = \{d\varepsilon_s\} + \{d\varepsilon_c\} + \{d\varepsilon_0\} \quad (6-25)$$

弾性のひずみを考えると、軸対称構成方程式(応力－ひずみ関係式)は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} [d\sigma] &= \begin{Bmatrix} d\sigma_r \\ d\sigma_z \\ d\sigma_\theta \\ d\sigma_{rz} \end{Bmatrix} \\ &= \frac{E_y(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \frac{\nu}{1-\nu} & \frac{\nu}{1-\nu} & 0 \\ \frac{\nu}{1-\nu} & 1 & \frac{\nu}{1-\nu} & 0 \\ \frac{\nu}{1-\nu} & \frac{\nu}{1-\nu} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} d\varepsilon_{sr} \\ d\varepsilon_{sz} \\ d\varepsilon_{sr\theta} \\ d\varepsilon_{srz} \end{Bmatrix} = [D\{d\varepsilon_s\}] \end{aligned} \quad (6-26)$$

粘性ひずみ増分 $\{d\varepsilon_c\}$ は

$$[d\varepsilon_c] = \begin{Bmatrix} d\varepsilon_{rc} \\ d\varepsilon_{zc} \\ d\varepsilon_{\theta c} \\ d\varepsilon_{rc} \end{Bmatrix} = \frac{3}{2\bar{\sigma}} \begin{Bmatrix} \sigma_r' \\ \sigma_z' \\ \sigma_\theta' \\ 2\tau_{rz} \end{Bmatrix} d\bar{\varepsilon}_c = \frac{3}{2\bar{\sigma}} \begin{Bmatrix} \sigma_r' \\ \sigma_z' \\ \sigma_\theta' \\ 2\tau_{rz} \end{Bmatrix} d\bar{\varepsilon}_c' \Delta t \quad (6-27)$$

と表される。ここで $d\bar{\varepsilon}_c$ 、 $d\bar{\varepsilon}_c'$ はそれぞれ相当クリープひずみ増分及び相当クリープひずみ速度を表す。 Δt は時間増分である。 σ_r' 、 σ_z' 、 σ_θ' は次式で表される偏差応力である。

$$\begin{aligned}
 \sigma_r' &= (2\sigma_r - \sigma_z - \sigma_\theta)/3 \\
 \sigma_z' &= (2\sigma_z - \sigma_\theta - \sigma_r)/3 \\
 \sigma_\theta' &= (2\sigma_\theta - \sigma_r - \sigma_z)/3
 \end{aligned} \tag{6-28}$$

さらに、 $\bar{\sigma}$ は次式で表される相当応力である.

$$\bar{\sigma} = \left[0.5 \left\{ (\sigma_r - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_r)^2 + 6\tau_{rz}^2 \right\} \right]^{1/2} \tag{6-29}$$

また、茹でに伴うひずみ増分は膨潤による体積増加に関係づけられる.

$$\{d\varepsilon_0\} = \begin{Bmatrix} d\varepsilon_{r0} \\ d\varepsilon_{z0} \\ d\varepsilon_{\theta 0} \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} dS_r \\ dS_z \\ dS_\theta \\ 0 \end{Bmatrix} \tag{6-30}$$

ここで S_r , S_z , S_θ は各方向の膨潤率で、膨潤が等方性の場合は体積膨潤率 S_v を用いて、

$$S_r = S_z = S_\theta = S_v^{1/3} \tag{6-31}$$

と表されるが、茹で調理では茹で途中によって膨潤の方向性が異なるため、半径方向のみ膨潤する場合は、

$$\begin{aligned}
 S_z &= 1 \\
 S_r &= S_\theta = S_v^{1/2}
 \end{aligned} \tag{6-32}$$

軸方向のみ膨潤する場合は

$$\begin{aligned}
 S_r &= S_\theta = 1 \\
 S_z &= S_v / S_r^2
 \end{aligned} \tag{6-33}$$

とする.

ii) ひずみ-変位関係式

スパゲティは軸対称問題であるため、 θ 方向の変位は 0 として、ひずみ-変位関係式は(6-34)式で表される.

$$\{d\varepsilon\} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{1}{r} & 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial r} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} du \\ dv \end{Bmatrix} = [A]\{dU\} \quad (6-34)$$

ここで[A]はひずみ－節点変位マトリックス，{dU}は変位ベクトルである．

iii) 仮想仕事の原理

応力に関する平衡方程式及び力学的環境条件の代わりに仮想仕事の原理を用いることができる．外部からの力及び圧力がかからないとして，仮想仕事最小の原理を適用すると次式が得られる．

$$\int_V \sigma \{d\varepsilon\}^T \{d\sigma\} dV = 0 \quad (6-35)$$

有限要素内部の変位増分ベクトル{dU}は節点変位増分ベクトル{da}を用いて

$$\{dU\} = [N]\{da\} \quad (6-36)$$

と仮定する．ここで[N]は形状関数マトリックスである．(6-36)式を(6-34)式に代入すれば要素内のひずみ増分ベクトル{dεs}は次式で表される．

$$\{d\varepsilon\} = [A]\{dU\} = [A][N]\{da\} = [B]\{da\} \quad (6-37)$$

ここで[B]はひずみ－変位マトリックスである．

また，式と(6-26)式と(6-34)式から応力－ひずみ関係式は，

$$\{d\sigma\} = [D]\{d\varepsilon - d\varepsilon_c - d\varepsilon_o\} \quad (6-38)$$

(6-35)式に(6-36)式と(6-37)式を代入することにより(6-39)式を得られる．

$$\int_V [B]^T [D] [B] dV \{da\} = \int_V [B]^T [D] \{d\varepsilon_c\} dV + \int_V [B]^T [D] \{d\varepsilon_o\} dV \quad (6-39)$$

(6-39)式を積分することにより得た代数方程式を解いて，節点の変位が求まる．さらに，(6-34)式，(6-36)式，(6-38)式から応力場が求まる．

6.5. 解析条件

茹で調理実験と同様， $T_0=20$ (°C)， $T_a=100$ (°C)及び $W_0=0.11$ (kg-water/kg-solid)とした．また，

試料表面の含水率は、Fig. 4-6 及び Fig. 4-7 より、糊化度及び分散度に依存すると考え、(6-40)式を使用した。ただし、この値はフィッティングパラメータである。

$$\begin{aligned} W_c &= 1.5 & (\text{at } F_c < 0.80) \\ W_c &= 3.5 X_d^2 + 1.5 & (\text{at } F_c \geq 0.80) \end{aligned} \quad (6-40)$$

解析に使用した試料のサイズは $2.2 \text{ mm}\phi \times 120 \text{ mmL}$ とした。その他計算に必要な物性値として、Del Nobile ら³⁾の予測計算より密度 ρ_s : 1.5 kg m^{-3} , Choi ら⁴⁾の計算式より比熱 C_p : $1.92 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 及び熱伝導度 k : $2.16 \times 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を使用した。拡散係数 D_w は、Gomi ら⁵⁾によって求められた、含水率と糊化度の関数((6-41)式)を使用した。また、分散過程での拡散係数はフィッティングパラメータとして(6-42)式を用いた。

$$\begin{aligned} D_w &= \exp \{ \log D_{w1} (1.0 - F_c) + \log D_{w2} F_c \} \\ D_{w1} &= 0.127 D_{wf} \{ W / (1 + W) - 0.33 \} \exp \{ 778 / (T + 273) \} \\ D_{w2} &= D_{wf} \{ 1.31 W / (1 + W) - 0.486 \} \\ D_{wf} &= 0.0232 \exp \{ -2070 / (T + 273) \} \end{aligned} \quad (6-41)$$

$$D_{wd} = 2.5 \times 10^{-2} D_{wf} \quad (6-42)$$

また、糊化及び高分子の分散が生じる速度を決定する速度定数である、 k_1 及び k_2 はフィッティングパラメータである。

膨潤の解析は、茹で始めから半径方向のみに膨潤し、麺の中心にわずかでも水が到達したら軸方向へのみ膨潤するとした。

6.6. 結果

前述の条件のもと計算を行い、得られた水分分布を Fig. 6-3 に示す。茹での進行に伴って、麺が膨潤し、内部に向かって水が移動するという解析結果が得られた。また、三段階の水分移動パターンを形成しながら、水分分布が変化する結果となった。この結果より、概ね、実測と同様の水分移動を示すことができたといえる。解析値と実測値を比較すると(Fig. 6-4)、実測と比べ、中間領域から中心にかけての内部への水の拡散が遅いのがわかる。本解析では、米デンプン/水系での拡散係数を用いている。そのため、より実測に近い挙動を得るためには、小麦デンプン/水系、あるいはスパゲティ/水系での拡散係数を用いる必要がある。

次に、本解析において、水分移動の駆動力となる、相対含水率 W/W_{clg} の勾配を見るため、 W/W_{clg} の分布を Fig. 6-5 に示す。これを見ると、Fick の拡散方程式で水分移動を記述した際の水分分布と似たような結果となった。つまり、水分分布で含水率一定の領域においても、 W/W_{clg}

は異なり、それは上限含水率が違うからだと示唆される。

また、糊化度及び分散度の分布を Fig. 6-6 及び Fig. 6-7 に示す。糊化度分布の解析値と実測値 (Fig. 3-19) を比較すると、茹で時間の短い糊化度分布は良好に一致しているものの、茹で時間の長いものは実測よりも糊化の進行が遅いことがわかる。これは、前述のとおり、水の拡散が遅いことが原因だと考えられる。分散度分布に関しては、実測値が無いものの、顕微鏡画像 (Fig. 3-11) より、茹で時間 10 分においても最表面で分散が生じているため、分散速度の見直しが必要だと考えている。

最後に、膨潤率の変化を Fig. 6-8 に示す。半径方向への膨潤は、膨潤率が小さいものの、同様な結果を示した。全体的に、実測値よりも解析値の方が小さいが、これは、表面からの水の供給速度が原因だと考えられる。本解析では、最表面の含水率を(6-40)式のように変化させ、最表面と内部での含水率勾配によって水が内部へと入り込むように計算させている。しかし、実際は溶媒の対流などによる麺への水の流入があり、これも内部へと水を供給する一つの要素である。これを考慮していないために、麺内部への水の供給が遅く、膨潤率が実際よりも小さくなったと考えられる。

以上より、本解析では米デンプン/水系での拡散係数を用いたことによって、実測と比べて内部への拡散が遅い点や、実測と比べて膨潤していない点など、いくつかの問題点が明らかとなった。Whistler ら⁶⁾によれば、米デンプンの粒径は $2\text{--}10\ \mu\text{m}$ 、小麦デンプンの粒径は $5\text{--}35\ \mu\text{m}$ であり、小麦デンプンの方が米デンプンよりもはるかに粒径が大きい。このことから、スパゲティ内部での水の拡散係数には米デンプン/水系での水の拡散係数を適用できない可能性がある。ここで、本解析で使用した水の拡散係数は $2.70\text{--}9.02 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}$ である。既往の研究でスパゲティの水分移動解析を行っている水の拡散係数を見ると、McCarthy ら⁷⁾は $2.6\text{--}3.1 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}$ を用いており、Del Nobile ら⁸⁾は $2.32 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}$ を用いている。従って、本研究で使用した水の拡散係数はスパゲティ内部の水の拡散係数としては小さい値だと言える。そこで、(6-41)式の D_w を 1.75 倍し、他の条件は上記と同様として、解析を行った。

解析の結果得られた水分分布と実測した水分分布との比較を Fig. 6-9 に示す。Fig. 6-4 と比べ、全体的に解析値が実測値に近づいている。この結果より、米デンプン/水系での水の拡散係数ではスパゲティ内部での水分移動を良好に再現できないことが証明された。また、茹で時間 5, 10 及び 17 分においては、解析値と実測値が非常に良好に一致した結果となっている。茹で時間 20 分においては、内部は良好に一致しているものの、表面側の分散過程にある領域の水分分布が一致していない。これは、分散過程での水の拡散係数は(6-42)式を用いているからだと考えている。これまで述べてきた通り、麺内部の水分移動はデンプンの水分保持能力に依存するため、本来ならば分散度に応じて拡散係数を変化させる必要があると思われる。しかし、(6-42)

式では、分散過程にあるデンプンの状態ならば、デンプンの状態によらず同じ値を用いている。より実測に近い水分移動解析を行うためには、分散過程における水の拡散係数を明らかにし、それを用いて解析を行う必要があると考えられる。

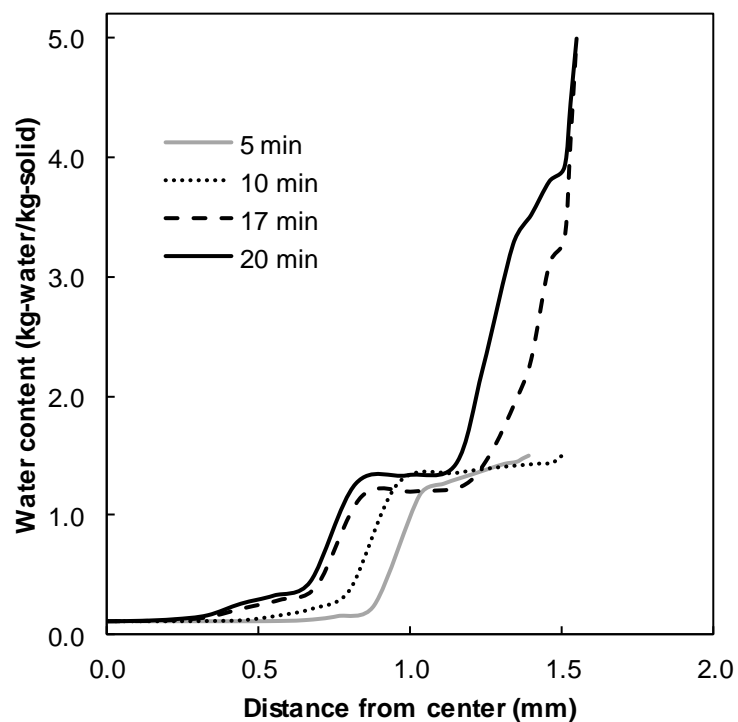


Fig. 6-3 Calculated moisture distribution in spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

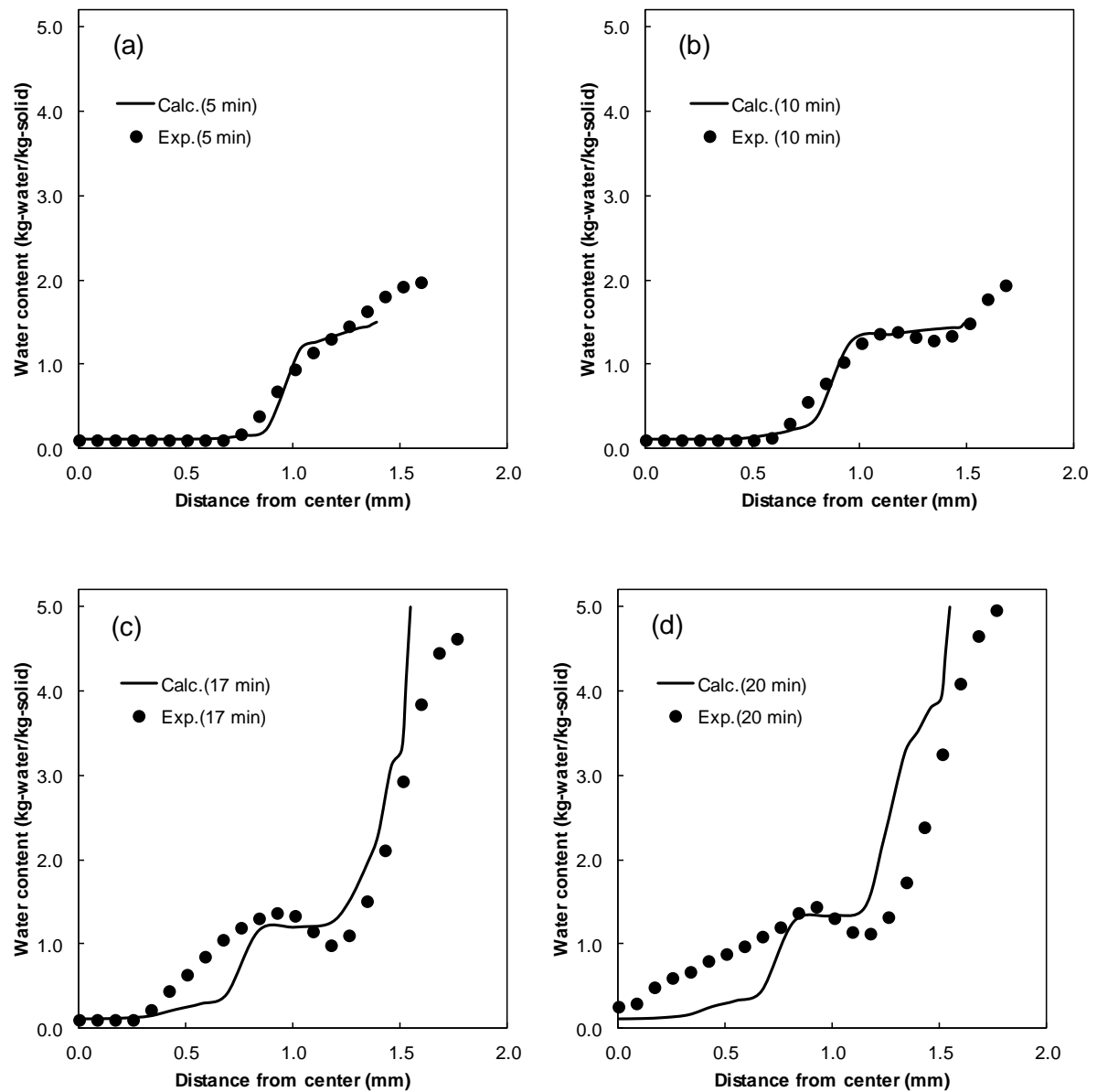


Fig. 6-4 Calculated and measured moisture distribution in spaghetti boiled for (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 17 min; and (d) 20 min.

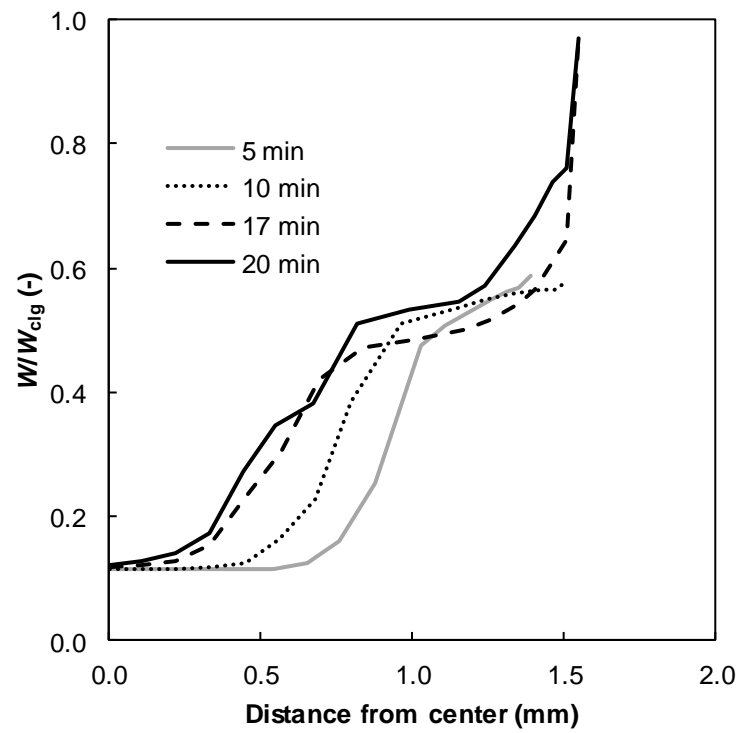


Fig. 6-5 Calculated W/W_{clg} in spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

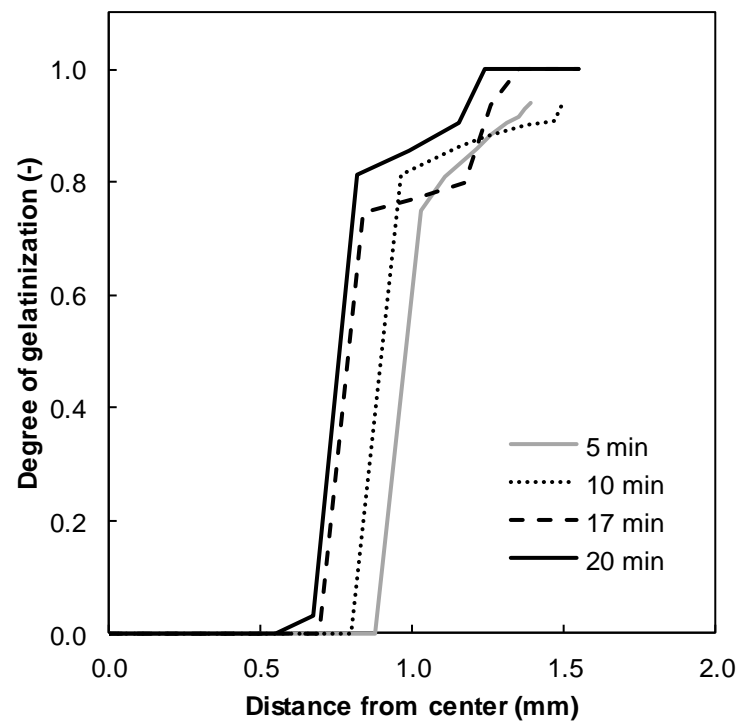


Fig. 6-6 Calculated gelatinization distribution in spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

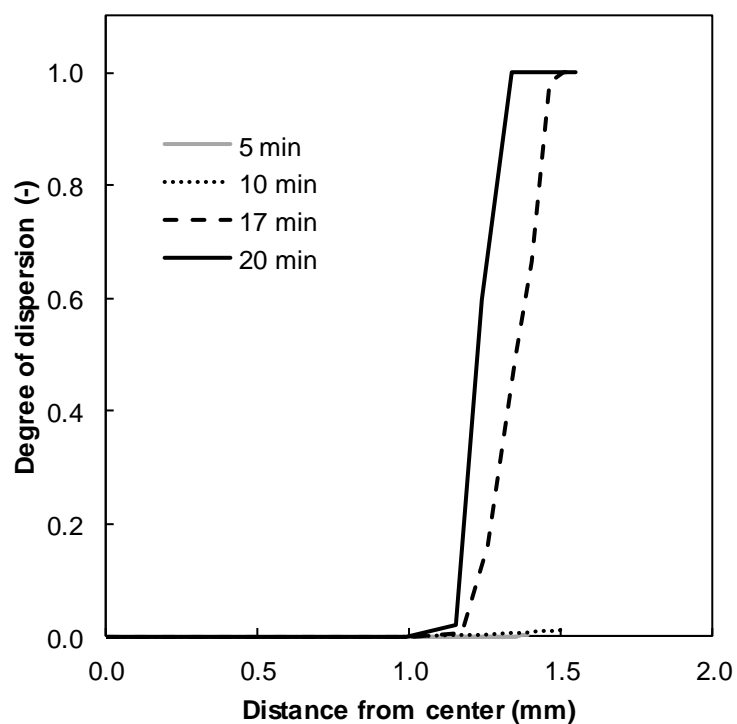


Fig. 6-7 Calculated dispersion distribution in spaghetti boiled for 5, 10, 17 and 20 min.

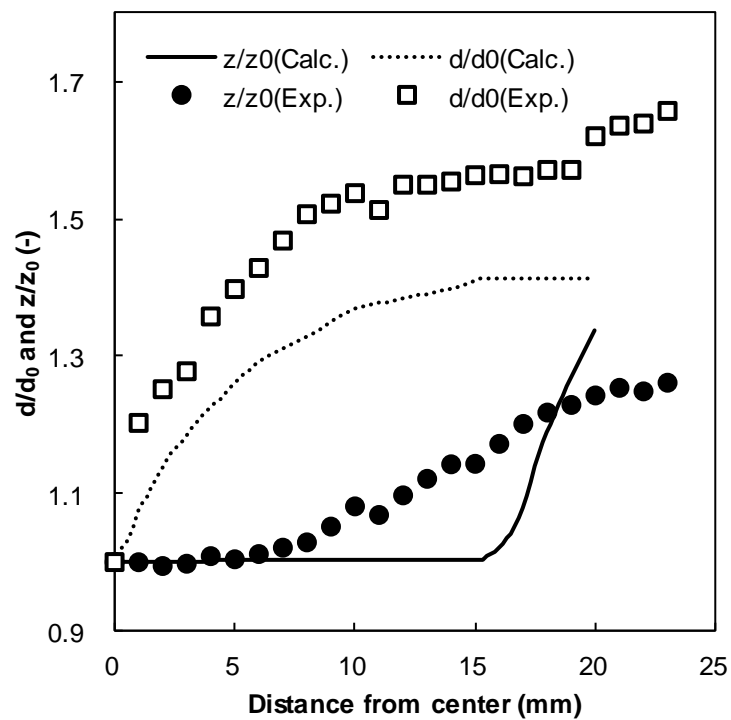


Fig. 6-8 The change of calculated swelling ratio and measured swelling ratio during boiling spaghetti.

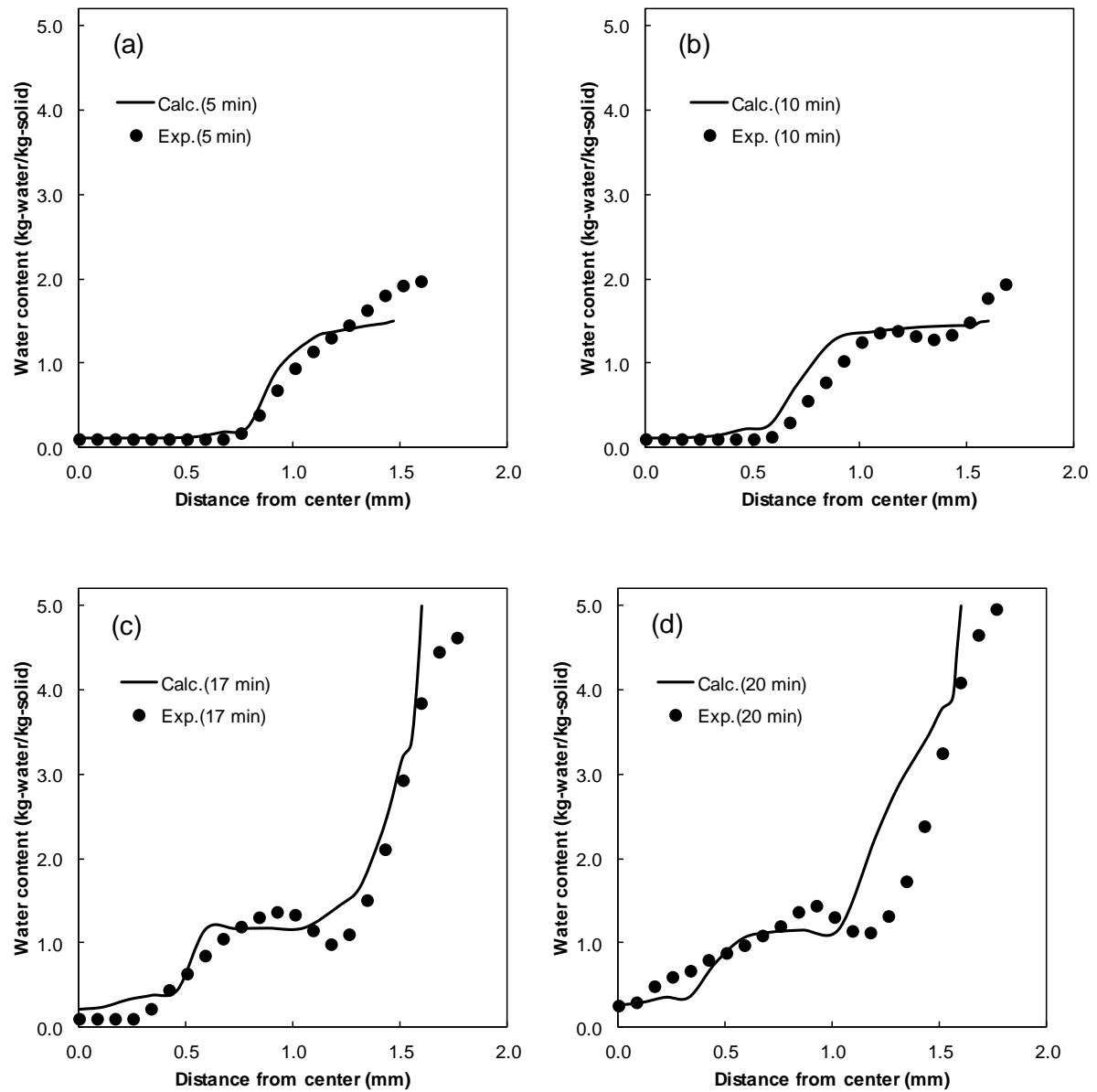


Fig. 6-9 Calculated and measured moisture distribution in spaghetti boiled for (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 17 min; and (d) 20 min.

6.7. 麺内部における水分、温度、糊化度及び分散度分布の可視化

これまで行ってきた解析を、可視化アプリケーション(FLScope, (有)流体物理研究所)を用いて可視化した。茹で時間 5, 10, 15, 17 及び 20 分における、麺の中心断面を可視化した画像を Fig. 6-10 から Fig. 6-13 に示す。Fig. 6-10 を見ると、茹での進行に伴って、麺の内部へと水が移動しているのが確認できる。グラデーションになっている領域が少なく、急激に色が変わっていることから、階段状の水分分布になっていることがわかる。

Fig. 6-11 を見ると、茹で時間 5 分において、全体が 100°C に到達しており、この後麺内部では均一な温度分布となっている。このことから、茹で調理過程での糊化、分散の進行は、水分に依存していることが示唆される。

Fig. 6-12 及び Fig. 6-13 を見ると、表面から内部に向かってデンプンの変化が進行しているのが確認できる。茹で時間 5 分の分散度分布では分散度に変化が見られないものの、茹で時間 10 分では表面から分散が進行していることから、糊化度が 0.8 以上になってから分散が生じるという条件が考慮された結果となっている。Fig. 6-10 と比較すると、分散度がある程度進行することで表面の含水率が高くなっていること。このことから、本解析が、デンプンの状態が麺内部の水分移動に影響を与えることを考慮した解析であることを、証明する結果となった。

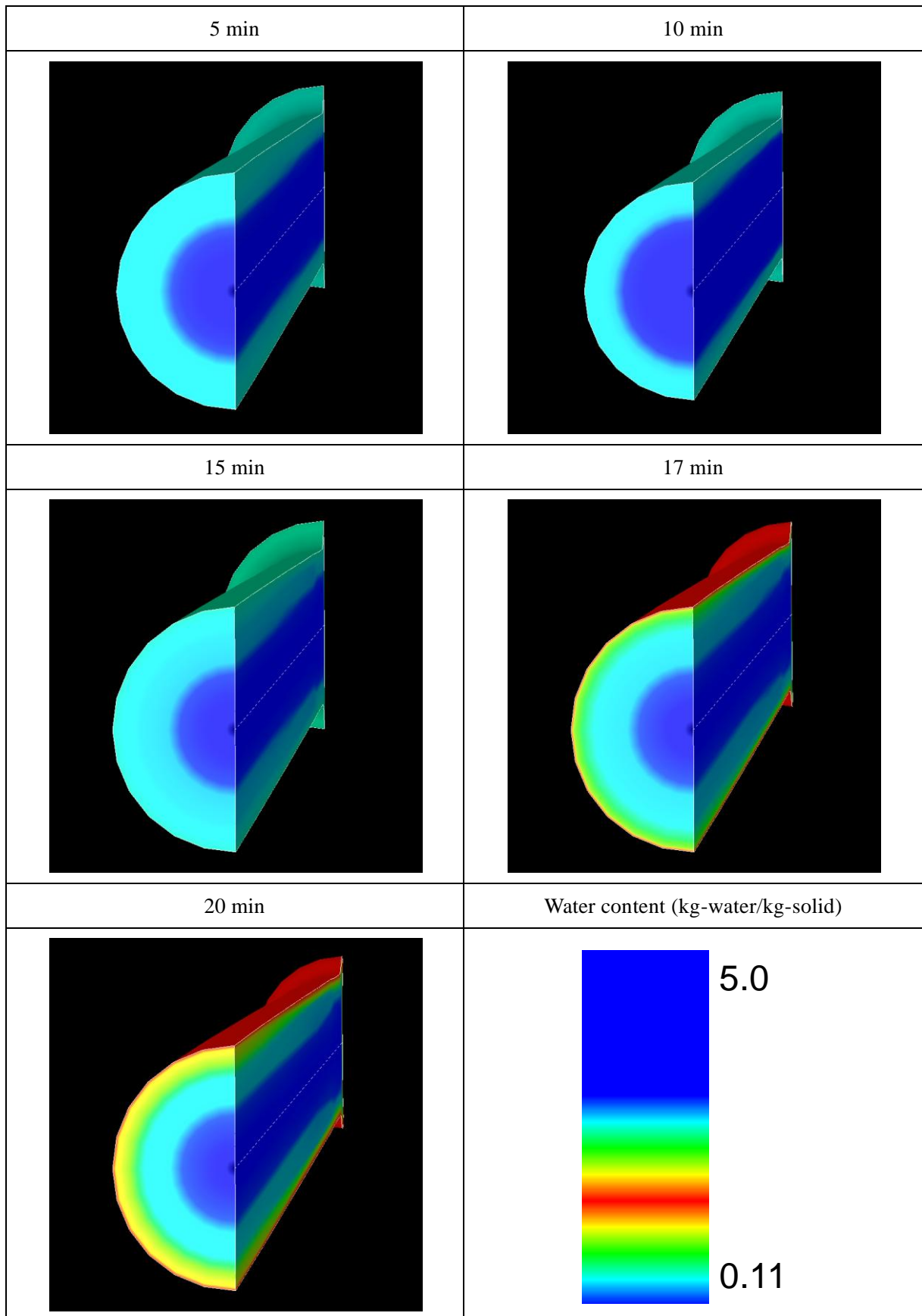


Fig. 6-10 Calculated moisture distribution in the central cross section of spaghetti boiled for 5, 10, 15, 17 and 20 min.

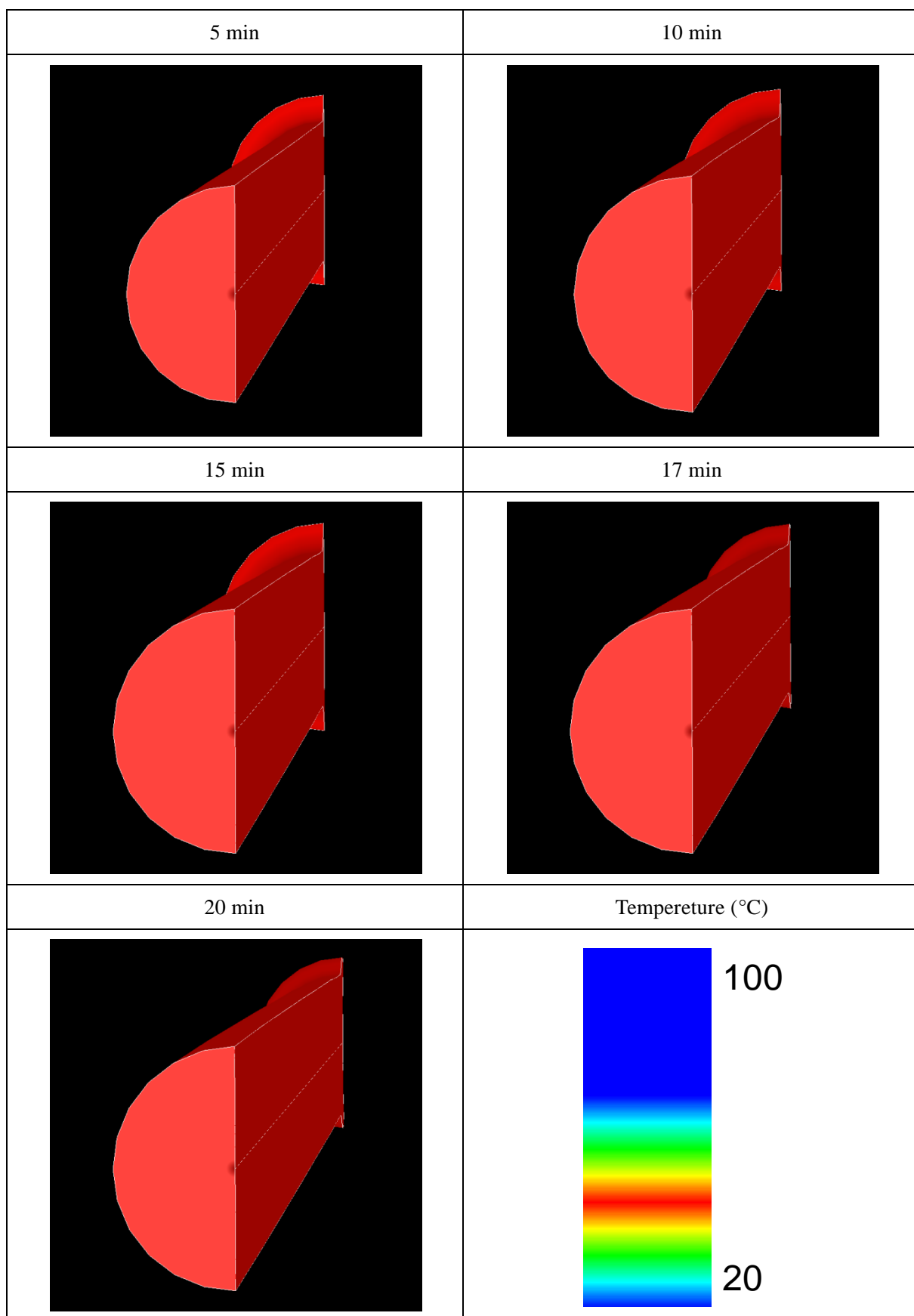


Fig. 6-11 Calculated temperature distribution in the central cross section of spaghetti boiled for 5, 10, 15, 17 and 20 min.

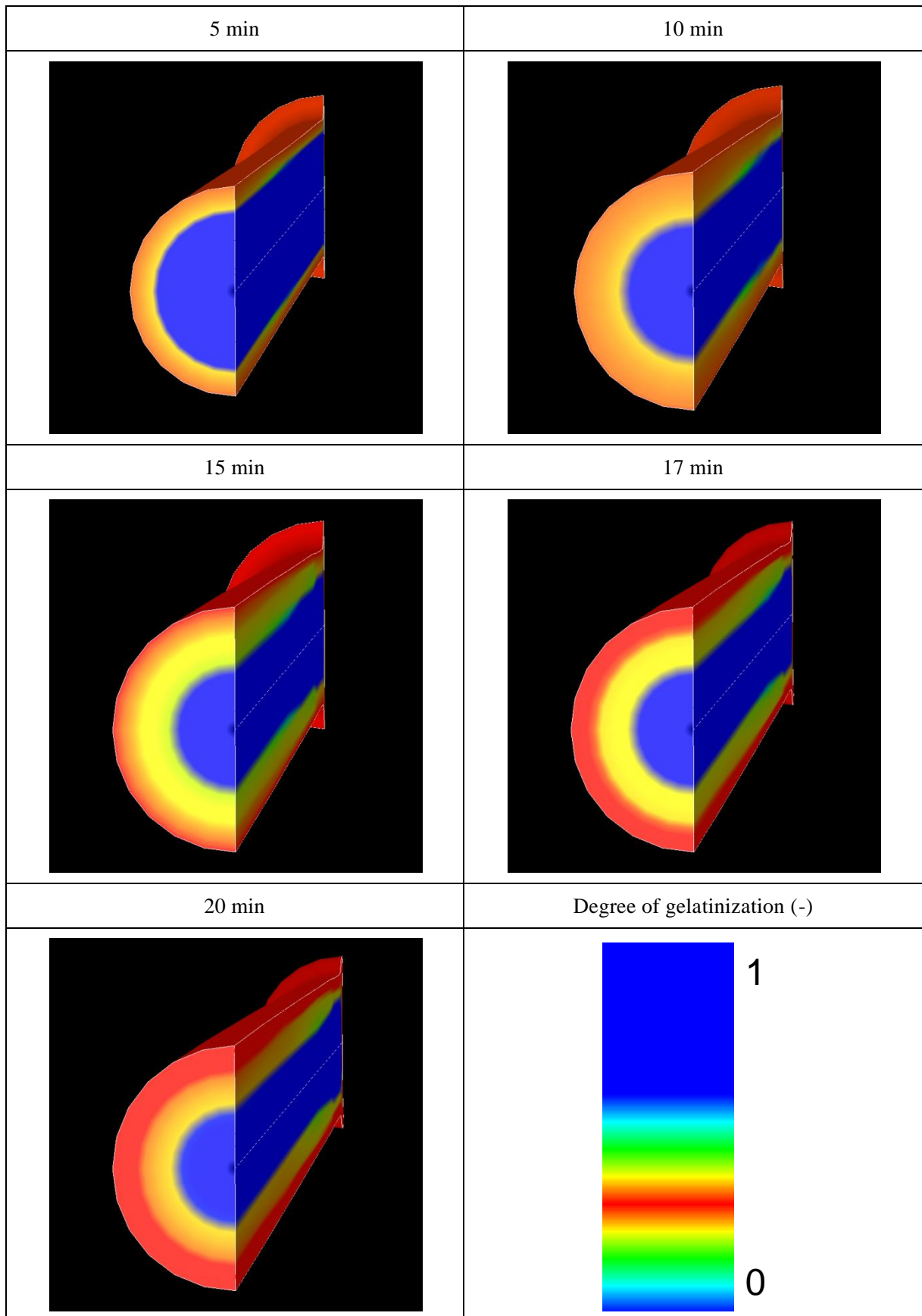


Fig. 6-12 Calculated gelatinization distribution in the central cross section of spaghetti boiled for 5, 10, 15, 17 and 20 min.

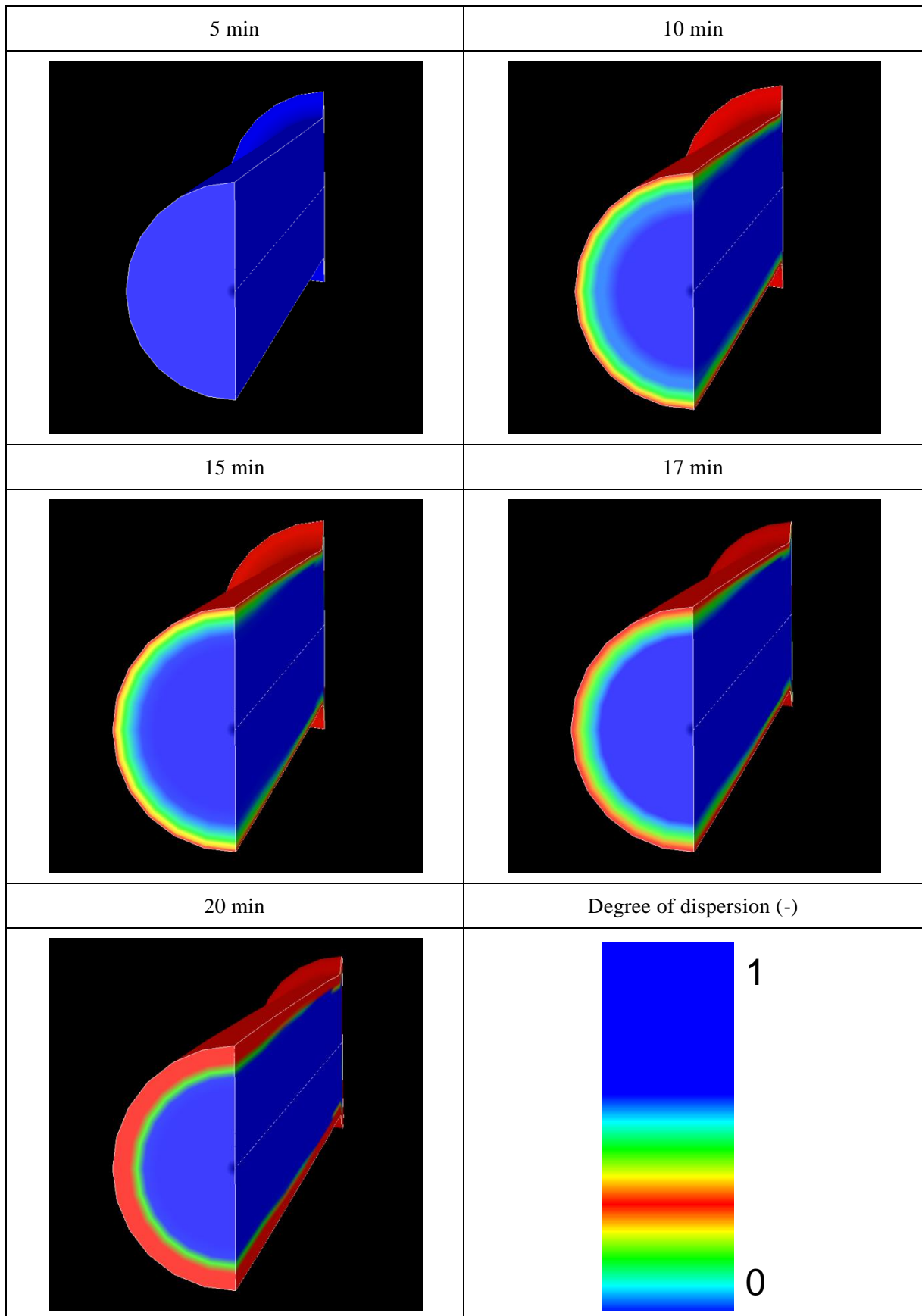


Fig. 6-13 Calculated dispersion distribution in the central cross section of spaghetti boiled for 5, 10, 15, 17 and 20 min.

6.8. 結論

麺類の茹で調理中に生じる現象を考慮するため、その地点での実際の含水率と上限含水率との比の勾配を駆動力とする移動方程式を用いて、水分移動解析を行った。その結果、実測の水分分布と同様、三段階の水分移動パターンを形成しながら水が移動するという解析結果が得られた。このことより、本解析が麺類の調理過程における水分移動解析において、有効な予測手段となりうることが実証された。

より実測に近い解析を行うには、米デンプンでの値を用いている拡散係数を見直すことや、分散の速度定数を、実測値をもとに算出する必要があると考えている。

6.9. 記号説明

- C_p : specific heat ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 D_w : water diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{w1} : water diffusion coefficient in non-gelatinized starch ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{w2} : water diffusion coefficient in gelatinized starch ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{wd} : water diffusion coefficient during progress of dispersion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 D_{wf} : water diffusion coefficient in distilled water ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 E_y : Young modules (N m^{-2})
 F_c : degree of gelatinization (-)
 h_t : convective surface heat transfer coefficient ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
 J_m : moisture flux ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
 k : thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 k_1 : constant value (s^{-1})
 k_2 : constant value (s^{-1})
 R : radial distance in cylindrical coordinates (m)
 R_s : speed of supply water from surface ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 r : radial distance from center in cylindrical coordinates (m)
 S_r, S_z , and S_θ : directional swelling coefficient (-)
 T : temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 T_0 : initial temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 T_a : ambient temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 TEG : terminal extent of gelatinization (-)
 t : time (s)
 U : vector of all nodal values (-)
 V : volume of a sample (m^3)
 ν : Poisson's ratio (-)
 W : water content (kg-water/kg-solid)

W_0 : initial water content (kg-water/kg-solid)
 W_{clg} : maximum of water content (kg-water/kg-solid)
 W_e : water content of surface (kg-water/kg-solid)
 W^+ : standard water content (kg-water/kg-solid)
 X_d : degree of dispersion (-)
 X_g : degree of gelatinization depend on TEG (-)
 Z : axial distance in cylindrical coordinates (m)
 z : axial distance from center in cylindrical coordinates (m)

ε : strain (-)
 Φ : W/W_{clg} (-)
 ϕ : dimensionless water content (-)
 θ : dimensionless temperature (-)
 ρ : density (kg m⁻³)
 ρ_s : density of solid (kg m⁻³)
 σ : stress (N m⁻²)
 τ : dimensionless time (-)

6.10. 本章引用文献

- 1) 渡辺尚彦, 八幡淑子, 福岡美香, 崎山高明, 三堀友雄, (2006). 多相不均一系に適用できる拡散方程式. *日本食品工学会誌*, 7 (2), 129-139.
- 2) 福岡美香, (2003). 澱粉質食品の加工技術 3.基礎技術 3.1 デンプンの糊化と老化. *冷凍*, 78(907), 392-397.
- 3) DelNobile, M. A., Gambacorta, G., Buonocore, G. G., and Panizza, A., (2001). Modeling the spaghetti hydration kinetics during cooking and overcooking. *J. Food Sci.*, 68 (4), 1316-1323.
- 4) Choi, Y., and Okos, M. R., (1986). *Thermal properties of liquid foods*. Okos, M. R., (Ed.), Vol. 3, 83, Winter Meeting of ASAE, Chicago.
- 5) Gomi, Y., Fukuoka, M., Takeuchi, S., Mihori, T., and Watanabe, H., (1996). Effect of temperature and moisture content on water diffusion coefficients in rice starch/ water mixture. *Food Sci. Technol. Int.*, 2 (3), 171-173.
- 6) Whistler, R. L., BeMiller, J. N., and Paschall, E. F., (1984). 『Starch: Chemistry and Technology, Second Edition (Food Science and Technology)』. Academic Press.
- 7) McCarthy, K.L., Gonzalez, J.J., and McCarthy, M.J., (2002). Change in moisture distribution in lasagna pasta post cooking. *J. Food Sci.*, 67 (5), 1785-1789.
- 8) Del Nobile, M. A., Baiano, A., Conte, A., and Mocci, G., (2005). Influence of protein content on spaghetti cooking quality. *J. Cereal Sci.*, 41 (3), 347-356.

第7章 総括

本研究では、特異的な挙動が生じる、麺内部での水分移動に適用するための水分移動方程式の構築を目的とした。そのために、スパゲティ茹で調理時に生じる麺内部の水分分布及びデンプンの状態の観察を行い、麺内部での水分移動の支配要因を明らかにした。

第1章では、デンプン食品内部の水分移動に関する既往の研究と、その課題について記述した。既往の研究により、デンプン食品内の水分移動は Fick の拡散法則に基づく単純な水の移動ではなく、複雑な挙動を示すことがわかっており、これはデンプンの水分保持能力が影響していると考えられている、このデンプンの水分保持能力を考慮した水分移動方程式を構築するために、第2章以降、麺類の調理中に生じる現象を確認した。

第2章では、茹で調理過程のスパゲティ断面の水分分布を MRI 法により測定した。茹で時間によらず、含水率約 1.5 kg-water/kg-solid で一定の領域が存在し、この領域の内外で含水率勾配が存在する、階段状の水分分布を示すことがわかった。茹で時間の進行に伴って各領域の割合が変化することから、スパゲティ内部では三段階の水分移動パターンが存在することがわかった。また、MRI で測定された T_2 を水分分布に変換する際に使用した標準糊化試料より、 T_2 と含水率は良好な相関関係にあることが確認された。

第3章では、二種類の顕微鏡観察により、スパゲティ内部のデンプンの状態を確認した。クロスニコル下での顕微鏡観察にて、デンプン顆粒の複屈折性の有無を確認した結果、デンプンの状態を未糊化領域、糊化領域に分けることができた。ヨウ素溶液で染色した切片の顕微鏡観察では呈色する色の違いから、高分子の分散領域の存在を明確にすることができた。また、顕微鏡画像から色の要素を明度の指標である L^* の分布を得ることにより、糊化過程の領域の存在を確認することができた。この二種類の顕微鏡観察の結果、麺内部のデンプンの状態を表面側から、高分子の分散領域、糊化領域及び未糊化領域の三種類に大別することができた。また、クロスニコルでの顕微鏡画像から L^* を、ヨウ素染色した顕微鏡画像から L^* 及び b^* を取り出し、色の分布を得ることにより糊化度分布及び高分子の分散度分布を数値化することができた。

第4章では、デンプンの状態の異なる均一系試料を作製することで、デンプンの水分保持能力の存在を確認した。第3章の結果から、麺内部では様々な状態のデンプンが分布しているのがわかっており、それがどのように水分移動に影響を与えているかを検討した。そのために、デンプンの状態の分布より、麺内部のデンプンの状態を、未糊化(S1)、糊化過程(S2)、糊化後(S3)及び分散過程(S4)の領域に分割した。すると、水分分布の表面側より、含水率勾配がある領域が S4、含水率一定の領域が S3、含水率勾配がある領域が S2、及び初期含水率の領域が S1 と相関があることがわかった。また、S2、S4 の状態のデンプンは、糊化、分散が進行しているほど

水分保持能力が高くなり、S3の状態のデンプンは、デンプンの状態によらず、水分保持能力が変化しないことがわかった。このことより、デンプンの水分保持能力が水分移動の支配要因となることが示唆された。

第5章では、水分移動へは直接的に関係の無い現象である、膨潤と溶出に関する実験を行った。膨潤率を経時的に測定したところ、方向に応じて膨潤の挙動が異なることがわかった。スパゲティは円筒形をしているため、まず半径方向へ膨潤し、その後軸方向へ膨潤、さらに、等方的に膨潤するという挙動を示した。こうした特異的な挙動を示す一因として、乾麺であることが挙げられる。また、溶出を経時的に測定したところ、麺と水の割合によって、溶出の挙動が異なることがわかった。麺に対して水が少量の場合、茹での進行に伴って溶媒の固形分濃度が上昇し、固形分が麺内へと再流入、吸着するという結果が示された。

第6章では、第2章から第5章までの結果を考慮した水分移動方程式の提案をした。デンプンの水分保持能力を考慮するために、デンプンの上限含水率と実際の含水率との比の勾配を駆動力とする水分移動方程式を用いた。この移動方程式を用いて、水分移動解析を行った結果、実測の水分分布と同様、三段階の水分移動パターンを再現することができた。

以上述べたとおり、各種実験によって、麺の茹で調理過程に生じる、水分移動、デンプンの構造変化や膨潤などの現象を把握し、水分移動の支配要因を理解したことで、実測と同様の挙動を示す水分移動解析結果が得られた。これを用いることによって、他のデンプン食品の調理過程、茹で麺のチルド温度での流通過程やマイクロ波など他調理法での調理、あらゆる場面でのデンプン食品の水分移動の予測に応用可能であり、麺類を始めとしたデンプン食品の品質やおいしさの向上に貢献できると考えられる。

追補 有限要素法

第6章の熱伝導及び水分移動方程式を解くためガラーキン有限要素法を用いる。要素としては、4節点アイソパラメトリック要素を用いる。要素内の相対含水率 Φ と温度 θ は、形状関数 N_i を用いて節点の値 Φ_i , θ_i から補間される。

$$\Phi = \sum N_i \Phi_i \quad (8-1)$$

$$\theta = \sum N_i \theta_i \quad (8-2)$$

要素内の相対含水率 Φ と温度 θ は次式で表される。

$$\Phi(X, Y, \tau) = [N(X, Y)]\{\Phi_i(\tau)\} \quad (8-3)$$

$$\theta(X, Y, \tau) = [N(X, Y)]\{\theta_i(\tau)\} \quad (8-4)$$

ここで, $[N(X, Y)]$ は節点温度と要素内温度及び節点水分濃度と要素内水分濃度を結びつける内挿関数マトリックスであり, $\{\Phi(\tau)\}$, $\{\theta(\tau)\}$ は時刻 τ における要素の節点水分濃度及び温度ベクトルを表す。

$[N]$ を重み関数として(6-15), (6-16)式にガラーキン有限要素法を適用すると, 次の式が得られる。

$$\int_{S^e} [N]^T \left[C_m \frac{\partial \phi}{\partial \tau} - \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_m X \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) \right\} \right] X dX dY = 0 \quad (8-5)$$

$$\int_{S^e} [N]^T \left[C_h \frac{\partial \theta}{\partial \tau} - \frac{1}{X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(K_T X \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) \right\} \right] X dX dY = 0 \quad (8-6)$$

式中で, S^e は要素の断面領域を表す。また, 要素内で K_m , K_T は一定であると仮定すると,

$$C_m \int_{S^e} [N]^T \frac{\partial \phi}{\partial \tau} X dX dY - K_m \int_{S^e} [N]^T \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(X \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(X \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) \right\} dX dY = 0 \quad (8-7)$$

$$C_h \int_{S^e} [N]^T \frac{\partial \theta}{\partial \tau} X dX dY - K_T \int_{S^e} [N]^T \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left(X \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(X \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) \right\} dX dY = 0 \quad (8-8)$$

次に, 部分積分の公式(グリーンの定理)を用いると, (8-7), (8-8)式は以下のように変形される。

$$C_m \int_{S^e} [N]^T \frac{\partial \phi}{\partial \tau} X dX dY + K_m \int_{S^e} \left(\frac{\partial [N]^T}{\partial X} \frac{\partial \Phi}{\partial X} + \frac{\partial [N]^T}{\partial Y} \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right) X dX dY - K_m \int_{L^e} [N]^T \frac{\partial \Phi}{\partial n} X dL = 0 \quad (8-9)$$

$$\begin{aligned}
 C_h \int_{S^e} [N]^T \frac{\partial \theta}{\partial \tau} XdXdY + K_T \int_{S^e} \left(\frac{\partial [N]^T}{\partial X} \frac{\partial \theta}{\partial X} + \frac{\partial [N]^T}{\partial Y} \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right) XdXdY \\
 - K_T \int_{L^e} [N]^T \frac{\partial \theta}{\partial n} XdL = 0
 \end{aligned} \tag{8-10}$$

(8-3), (8-4)式を代入すると,

$$\begin{aligned}
 C_m \int_{S^e} [N]^T [N] XdXdY \frac{\partial}{\partial \tau} \{\phi_i\} + K_m \int_{S^e} \left(\frac{\partial [N]^T}{\partial X} \frac{\partial [N]}{\partial X} + \frac{\partial [N]^T}{\partial Y} \frac{\partial [N]}{\partial Y} \right) XdXdY \{\phi_i\} \\
 - K_m \int_{L^e} [N]^T \frac{\partial \Phi}{\partial n} XdL = 0
 \end{aligned} \tag{8-11}$$

$$\begin{aligned}
 C_h \int_{S^e} [N]^T [N] XdXdY \frac{\partial}{\partial \tau} \{\theta_i\} + K_T \int_{S^e} \left(\frac{\partial [N]^T}{\partial X} \frac{\partial [N]}{\partial X} + \frac{\partial [N]^T}{\partial Y} \frac{\partial [N]}{\partial Y} \right) XdXdY \{\theta_i\} \\
 - K_T \int_{L^e} [N]^T \frac{\partial \theta}{\partial n} XdL = 0
 \end{aligned} \tag{8-12}$$

境界条件(6-18)式を用いると,

$$\text{B.C.} \quad -K_m \text{grad}(\Phi) \cdot n = R_{sd} \tag{6-18}$$

$$-K_m \int_{L^e} [N]^T \frac{\partial \Phi}{\partial n} XdL = \int_{L^e} [N]^T R_{sd} XdL = R_{sd} \int_{L^e} [N]^T [N] XdL$$

(8-11)式に代入すると,

$$\begin{aligned}
 C_m \int_{S^e} [N]^T [N] XdXdY \frac{\partial}{\partial \tau} \{\phi_i\} + K_m \int_{S^e} \left(\frac{\partial [N]^T}{\partial X} \frac{\partial [N]}{\partial X} + \frac{\partial [N]^T}{\partial Y} \frac{\partial [N]}{\partial Y} \right) XdXdY \{\phi_i\} \\
 + R_{sd} \int_{L^e} [N]^T [N] XdL = 0
 \end{aligned} \tag{8-13}$$

同様に(6-19)式を用いると,

$$-K_T \text{grad}(\theta)n = H_T \theta \tag{6-19}$$

$$-K_T \int_{L^e} [N]^T \frac{\partial \theta}{\partial n} XdL = H_T \int_{L^e} [N]^T \theta XdL = H_T \int_{L^e} [N]^T [N] XdL \{\theta_i\}$$

(8-12)式に代入すると,

$$\begin{aligned}
 C_h \int_{S^e} [N]^T [N] XdXdY \frac{\partial}{\partial \tau} \{\theta_i\} + K_T \int_{S^e} \left(\frac{\partial [N]^T}{\partial X} \frac{\partial [N]}{\partial X} + \frac{\partial [N]^T}{\partial Y} \frac{\partial [N]}{\partial Y} \right) XdXdY \{\theta_i\} \\
 + H_T \int_{L^e} [N]^T [N] XdL \{\theta_i\} = 0
 \end{aligned} \tag{8-14}$$

(8-13), (8-14)式を整理すると,

$$\{a_m\}\{\Phi\} + \{b_m\}\left\{\frac{\partial\phi}{\partial\tau}\right\} = \{f_m\} \quad (8-15)$$

$$\{a_m\} = K_m \int_{S^e} \left(\frac{\partial[N]^T}{\partial X} \frac{\partial[N]}{\partial X} + \frac{\partial[N]^T}{\partial Y} \frac{\partial[N]}{\partial Y} \right) XdXdY$$

$$\{b_m\} = C_m \int_{S^e} [N]^T [N] XdXdY$$

$$\{f_m\} = -R_{sd} \int_{L^e} [N]^T [N] XdL$$

$$\{a_t\}\{\theta\} + \{b_t\}\left\{\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right\} = \{f_t\} \quad (8-16)$$

$$\{a_t\} = K_T \int_{S^e} \left(\frac{\partial[N]^T}{\partial X} \frac{\partial[N]}{\partial X} + \frac{\partial[N]^T}{\partial Y} \frac{\partial[N]}{\partial Y} \right) XdXdY$$

$$\{b_t\} = C_h \int_{S^e} [N]^T [N] XdXdY$$

$$\{f_t\} = -H_T \int_{L^e} [N]^T [N] XdL \{\theta_t\}$$

解析対象全体の有限要素式は(8-15), (8-16)式をすべての要素について集めて, 組み立てることにより得られる. 組み立てられた全体の有限要素式は次のように表現できる.

$$[B_M]\left\{\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right\} = -[A_M]\{\Omega\} + [F_M] \quad (8-17)$$

$$[A_T]\{\Theta\} + [B_T]\left\{\frac{\partial\Theta}{\partial\tau}\right\} = [F_T] \quad (8-18)$$

ここで, $\{\Omega\}$, $\{\Theta\}$ は全体の節点含水率及び温度とベクトル, 各項の係数は係数マトリックスで与えられる.

$$\{\Omega\} = \sum_e \{\Phi\}, \{\omega\} = \sum_e \{\phi\}, \{\Theta\} = \sum_e \theta, [A_M] = \sum_e a_m, [B_M] = \sum_e b_m, [F_M] = \sum_e f_m,$$

$$[A_T] = \sum_e a_t, [B_T] = \sum_e b_t, [F_T] = \sum_e f_t$$

非定常水分及び熱移動方程式(8-17), (8-18)の時間に関する離散化手法としては Crank-Nicholson 差分法を用いる. 時間 $(\tau+\Delta\tau/2)$ における節点含水率ベクトル及びその微分を

$$\{\Theta(\tau + \Delta\tau / 2)\} = \frac{1}{2} [\{\Theta(\tau + \Delta\tau)\} + \{\Theta(\tau)\}]$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial\tau} \omega(\tau + \Delta\tau / 2) \right\} = \frac{1}{\Delta\tau} [\{\omega(\tau + \Delta\tau)\} - \{\omega(\tau)\}]$$

とおき，同様に節点温度ベクトルについても同様に扱うと，

$$[B_M] \frac{1}{\Delta\tau} [\{\omega(\tau + \Delta\tau)\} - \{\omega(\tau)\}] = -[A_M]\{\Omega\} + [F_M]$$

$$[A_T] \frac{1}{2} [\{\Theta(\tau + \Delta\tau)\} + \{\Theta(\tau)\}] + [B_T] \frac{1}{\Delta\tau} [\{\Theta(\tau + \Delta\tau)\} - \{\Theta(\tau)\}] = [F_T]$$

上式を整理すると，

$$\frac{1}{\Delta\tau} [B_M]\{\omega(\tau + \Delta\tau)\} = -[A_M]\{\Omega\} + \frac{1}{\Delta\tau} [B_M]\{\omega(\tau)\} + [F_M] \quad (8-19)$$

$$\left(\frac{1}{2} [A_T] + \frac{1}{\Delta\tau} [B_T] \right) \{\Theta(\tau + \Delta\tau)\} = \left(-\frac{1}{2} [A_T] + \frac{1}{\Delta\tau} [B_T] \right) \{\Theta(\tau)\} + [F_T] \quad (8-20)$$

謝辞

本研究は，東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科食機能保全科学専攻において 2010 年 4 月から 2012 年 3 月にわたり行ったものです．その間，始終懇切なるご指導，ご鞭撻を賜った東京海洋大学海洋科学部食品生産科学科の酒井昇教授，福岡美香准教授に感謝の意を表します．

また，研究過程において様々なご指導，ご助言を頂きました東京海洋大学海洋科学部食品生産科学科の萩原知明准教授，ならびに，日清フーズ株式会社の前田竜郎氏に深く御礼申し上げます．

最後に，この 2 年間お互い切磋琢磨しながら研究を行った食品熱操作工学研究室の同級生 3 人を始め，同研究室の先輩，後輩の皆さまにも深く感謝致します．今後も相変りませぬご指導，ご鞭撻の程，お願い申し上げます